

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-034599

(43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.Cl.

B44C 5/06

A01N 3/00

(21)Application number : 09-235313

(71)Applicant : NOGUCHI YOSHIO

(22)Date of filing : 11.07.1997

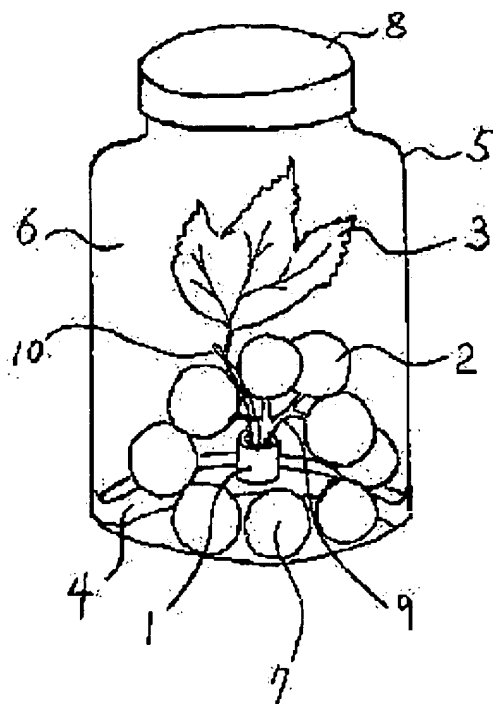
(72)Inventor : NOGUCHI YOSHIO

## (54) UNDERWATER FRUIT AND VEGETABLE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture an article to be enjoyed for a long period in a transparent container like an underwater flower of a low cost by using seeds and leaves of grapes.

**SOLUTION:** The underwater fruit and vegetable are obtained by dividing a bunch of grapes to form stems 9 with several grape particles 2, binding sprays 10 with leaves 3 and the stems 9 by a binding implement 1, fixing it to a position fixing plate 4, and sinking it near a center in a transparent container 5 filled with water 6 to sink unfixed grape particles 7 not fixed around it. Antiseptics are cast in the container 5, which is coated with a cover 8 to enjoy the underwater fruit and vegetable for a long period.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**TRANSITION METAL COMPOUND, CATALYST FOR POLYMERIZING OLEFIN, PRODUCTION OF POLYOLEFIN AND POLYOLEFIN**

Patent Number: JP9235313  
Publication date: 1997-09-09  
Inventor(s): IMUDA JUNICHI; YOSHIDA MASAYASU; DOI YASUSHI  
Applicant(s):: MITSUI PETROCHEM IND LTD  
Requested Patent: ☒ JP9235313  
Application Number: JP19960187563 19960717  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F4/642 ; C08F10/00  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new transition metal compound represented by a specified formula, having very high polymerizing activities and useful as a polymerization catalyst capable of providing an olefin (co)polymer with a high molecular weight and a high comonomer fraction content.  
**SOLUTION:** This new transition metal compound is represented by formula I (M is a transition metal atom of the group IVb in the periodic table; R<1> -R<4> are each H, a halogen, a 1-10C alkyl, a 6-20C aryl, etc.; X<1> and X<2> are each H, a halogen, a 1-20C hydrocarbon, etc.; Y is a 1-20C divalent hydrocarbon, a 1-20C divalent halogenated hydrocarbon, etc.), e.g. ethylene 2-methyl-4-(9-phenanthryl)-1-indenyl) (9-fluorenyl) zirconium dichloride. Furthermore, the compound is obtained, for example, by reacting an anion of the compound obtained by cross-linking a substituted indenyl compound to a substituted fluorenyl compound and represented by formula II with a compound represented by formula III within the temperature range of -78 to 50 deg.C for about 1-25hr.

Data supplied from the esp@cenet database -I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-235313

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>C 0 8 F 4/642  
10/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 4/642  
10/00

技術表示箇所

MFG

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 47 頁)

(21)出願番号 特願平8-187563

(22)出願日 平成8年(1996)7月17日

(31)優先権主張番号 特願平7-180178

(32)優先日 平7(1995)7月17日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平7-180179

(32)優先日 平7(1995)7月17日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平7-300323

(32)優先日 平7(1995)11月17日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 伊牟田 淳一

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 吉田 昌靖

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 土肥 靖

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

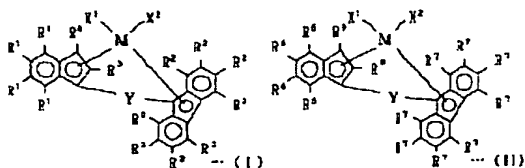
(54)【発明の名称】 遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒、オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体

## (57)【要約】

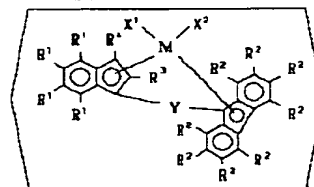
【課題】分子量の大きいオレフィン(共)重合体を得ること。少量のコモノマー使用においてもコモノマー含量の高いオレフィン共重合体を得ること。

【解決手段】オレフィンを(共)重合する際に下記式(I)または(II)の化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いる。(式中、Mは第IVB族の遷移金属、R<sup>1</sup>は少なくとも1個がアリール基、他は水素等、R<sup>2</sup>は水素、アルキル基等、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素、アルキル基等、R<sup>6</sup>は水素、アルキル基等、R<sup>7</sup>は水素、アルキル基等、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>はいずれか1個がアルキル基、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>はハロゲン等)

【化1】



(A) 遷移金属成分



M : 遷移金属  
R<sup>1</sup> : 少なくとも1個がアリール基等  
他はアルキル基、水素等  
R<sup>2</sup> : アルキル基、水素等  
R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> : アルキル基、水素等  
X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> : ハロゲン、炭化水素基等

(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

オレフィン

遷移金属化合物と反応して  
イオン対を形成する化合物

(有機アルミニウム化合物)

(C) 第三成分

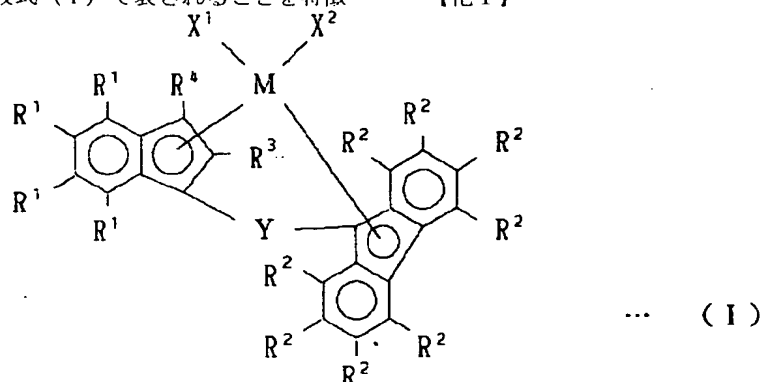
(微粒子状担体)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表されることを特徴

とする周期律表第IVB族の遷移金属化合物；

【化 1】



(式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、 $R^1$  は、互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個以上が炭素原子数が11～20のアリール基、炭素原子数が12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、あるいは $R^1$  で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成しており〔この場合、 $R^1$  により形成される環は $R^1$  が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である〕、他の $R^1$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基であり、 $R^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、また $R^2$  で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成していてもよく〔この場合、 $R^2$  により形成される環は $R^2$  が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、他の $R^2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である〕、 $R^1$  と $R^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、 $R^3$  および $R^4$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、

$X^1$  および $X^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または $X^1$  と $X^2$  とで形成された共役ジエン残基であり、

Yは、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-BR^5-$ または $-A1R^5-$ 〔ただし $R^5$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基〕である〕。

【請求項 2】 (A-1) 請求項 1 に記載の遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または(B-2) 前記遷移金属化合物(A-1) と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて

(C) 有機アルミニウム化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項 3】 微粒子状担体と、

(A-1) 請求項 1 に記載の遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または(B-2) 前記遷移金属化合物(A-1) と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて

(C) 有機アルミニウム化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項 4】 微粒子状担体に、

(A-1) 請求項 1 に記載の遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または(B-2) 前記遷移金属化合物(A-1) と反応してイオン対を形成する化合物とが担持されてなる固体触媒成分と、必要に応じて

(C) 有機アルミニウム化合物とにオレフィンが予備重合されることにより形成されることを特徴とするオレフ

イン重合用触媒。

【請求項 5】 請求項 2～4 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを単独重合するか、または 2 種以上のオレフィンを共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 6】 前記単独重合するオレフィンがエチレンであり、2 種以上のオレフィンがエチレンと炭素原子数が 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンである請求項 5 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 7】 前記単独重合するオレフィンがプロピレンであり、2 種以上のオレフィンがプロピレンとプロピレン以外の  $\alpha$ -オレフィンである請求項 5 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 8】 請求項 5 に記載のオレフィン重合体の製造方法により製造されたことを特徴とするオレフィン重合体。

【請求項 9】 請求項 6 に記載のオレフィン重合体の製造方法により製造されたことを特徴とするエチレン系重合体。

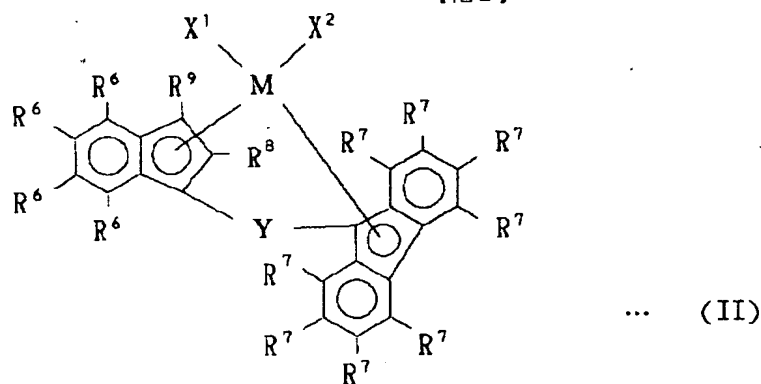
【請求項 10】 請求項 7 に記載のオレフィン重合体の製造方法により製造されたことを特徴とするプロピレン系重合体。

【請求項 11】 (A-2) 下記一般式 (II) で表される周期律表第 IVB 族の遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または (B-2) 前記遷移金属化合物 (A-2) と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて

(C) 有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下に、オレフィンを単独重合するか、または 2 種以上のオレフィンを共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法；

【化 2】



(式中、Mは周期律表第 IVB 族の遷移金属原子であり、 $R^6$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1～10 のアルキル基、炭素原子数が 6～10 のアリール基、炭素原子数が 2～10 のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、 $R^7$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1～10 のアルキル基、炭素原子数が 6～20 のアリール基、炭素原子数が 2～10 のアルケニル基、炭素原子数が 7～40 のアリールアルキル基、炭素原子数 8～40 のアリールアルケニル基、炭素原子数が 7～40 のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、

$R^6$  と  $R^7$  は、互いに同一でも異なってもよく、 $R^8$  および  $R^9$  は、いずれか一方が炭素原子数が 1～5 のアルキル基であり、他は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1～10 のアルキル基、炭素原子数が 2～10 のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、 $X^1$  および  $X^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1～20 の炭化水素基、炭素原子数が 1～20 のハロゲン化炭化水

素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または  $X^1$  と  $X^2$  とで形成された共役ジエン残基であり、

Yは、炭素原子数が 1～20 の 2 価の炭化水素基、炭素原子数が 1～20 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-BR^5-$  または  $-AlR^5-$  [ただし  $R^5$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1～20 の炭化水素基、炭素原子数が 1～20 のハロゲン化炭化水素基] である)。

【請求項 12】 前記単独重合するオレフィンがエチレンであり、2 種以上のオレフィンがエチレンと炭素原子数が 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンである請求項 11 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 13】 前記単独重合するオレフィンがプロピレンであり、2 種以上のオレフィンがプロピレンとプロピレン以外の  $\alpha$ -オレフィンである請求項 11 に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項 14】 請求項 11 に記載のオレフィン重合体の製造方法により製造されたことを特徴とするオレフィン重合体。

【請求項 15】 請求項 12 に記載のオレフィン重合体の製造方法により製造されたことを特徴とするエチレン系重合体。

【請求項 16】 請求項 13 に記載のオレフィン重合体の製造方法により製造されたことを特徴とするプロピレン系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒、オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体に関し、さらに詳しくは、優れたオレフィン重合用触媒成分となりうるような新規な遷移金属化合物、非常に高い重合活性で分子量の大きいオレフィン（共）重合体を得られ、かつモノマーの使用割合が少ない場合であってもモノマー含量の高いオレフィン共重合体を得られるオレフィン重合用触媒、非常に高い重合活性で分子量の大きいオレフィン（共）重合体を得られ、かつモノマーの使用割合が少ない場合であってもモノマー含量の高いオレフィン共重合体を得られるオレフィン重合体の製造方法およびこのような方法により得られたオレフィン重合体に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】従来から、エチレン単独重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などのオレフィン（共）重合体を製造する方法としては、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、あるいはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒の存在下に、オレフィンを重合させる方法が知られている。

【0003】また、ジルコニウムなどの遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（アルミノキサン）とからなるメタロセン系触媒の存在下にオレフィンを重合させる方法が知られており、このようなメタロセン系触媒を用いるとオレフィンを高活性で重合させることができるとともに、分子量分布および組成分布が狭いオレフィン（共）重合体を得られることが知られている。

【0004】近年、オレフィン（共）重合体の物性に対する要求は多岐にわたっており、様々な物性を有するオレフィン（共）重合体が求められている。また、このようなオレフィン（共）重合体を製造し得るような遷移金属化合物触媒成分の出現が望まれている。

【0005】このような状況のもと、特開平 5-345793 号公報にオレフィン重合用触媒成分となりうるような新たな化合物として、配位子としてインデニル基とフルオレニル基とを有する遷移金属化合物が提案されている。しかしながら、この遷移金属化合物を触媒成分として用いてオレフィンを重合すると、活性が低く分子量の小さな重合体しか得られないという問題があった。

【0006】また、EP0707016A1 においてもインデニル基とフルオレニル基とを有する遷移金属化合物が提案されており、また、インデニル基の特定の位置（4 位）にフェニル基、ナフチル基などの特定のアリール基を導入した触媒が開示されている。しかしながら、この遷移金属化合物を触媒成分として用いてオレフィンを重合しても、活性が低く、分子量の小さな重合体しか得られないという問題があった。

【0007】本発明者らは、このような従来技術に鑑みて検討した結果、前記遷移金属化合物においてインデニル基の特定の位置に特定の置換基を有する化合物は、非常に高い重合活性で分子量の大きいオレフィン（共）重合体を製造することができ、かつモノマー含量の高いオレフィン共重合体を得られることを見出した。また、このような特徴のある遷移金属化合物のフルオレニル基の特定の位置に特定の置換基を導入することにより、さらに高い重合活性で分子量の大きいオレフィン（共）重合体を製造することができかつモノマー含量の高いオレフィン共重合体を得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】

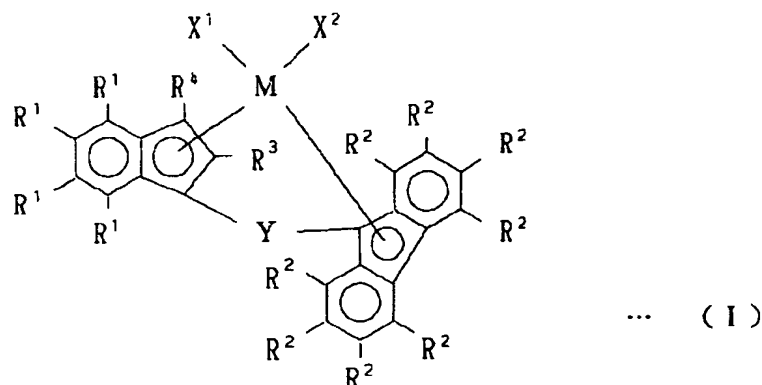
【発明の目的】本発明は、優れたオレフィン重合用触媒成分となりうるような新規な遷移金属化合物、非常に高い重合活性で分子量の大きいオレフィン（共）重合体を得られ、かつモノマー含量の高いオレフィン共重合体を得られるようなオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法、ならびにこのような方法により得られたオレフィン系重合体を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る新規な周期律表第 IVB 族の遷移金属化合物は、下記一般式（I）で表されることを特徴としている。

【0010】

【化 3】



【0011】(式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、R<sup>1</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個以上が炭素原子数が11～20のアリール基、炭素原子数が12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、あるいはR<sup>1</sup>で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成しており〔この場合、R<sup>1</sup>により形成される環はR<sup>1</sup>が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20〕、他のR<sup>1</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基であり、R<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、またR<sup>2</sup>で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、芳香族環または脂肪族環を形成しているもよく〔この場合、R<sup>2</sup>により形成される環はR<sup>2</sup>が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、他のR<sup>2</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である〕、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有

基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>とから形成された共役ジエン残基であり、Yは、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>5</sup>-、-P(R<sup>5</sup>)-、-P(O)(R<sup>5</sup>)-、-BR<sup>5</sup>-または-AIR<sup>5</sup>-〔ただしR<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基〕である〕。

【0012】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A-1) 前記一般式(I)で表される周期律表第IVB族の遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および/または(B-2) 前記遷移金属化合物(A-1)と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて

(C) 有機アルミニウム化合物とからなることを特徴としている。

【0013】本発明に係るオレフィン重合用触媒には、上述した成分(A-1)、成分(B-1)、成分(B-2)および成分(C)のうち少なくとも1つの成分が微粒子状担体に担持されてなる固体状触媒となる態様、および微粒子状担体、成分(A-1)、成分(B-1) (または成分(B-2)) および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて成分(C)とからなる予備重合触媒となる態様も含まれる。

【0014】本発明に係る第1のオレフィン重合体の製造方法は、前記オレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを単独重合するか、または2種以上のオレフィンを共重合することを特徴としている。

【0015】本発明は、エチレンの単独重合、エチレンと炭素原子数が3～20のα-オレフィンとの共重合、プロピレンの単独重合、プロピレンとプロピレン以外のα-オレフィンとの共重合などに用いることができる。

【0016】本発明に係る第1のオレフィン重合体は、上記のような方法により製造されることを特徴としている。本発明に係る第1のエチレン系重合体および第1のプロピレン系重合体は、上記のような方法により製造さ



れたことを特徴としている。

【0017】本発明に係る第2のオレフィン重合体の製造方法は、

(A-2) 下記一般式 (II) で表される周期律表第IVB族の遷移金属化合物と、

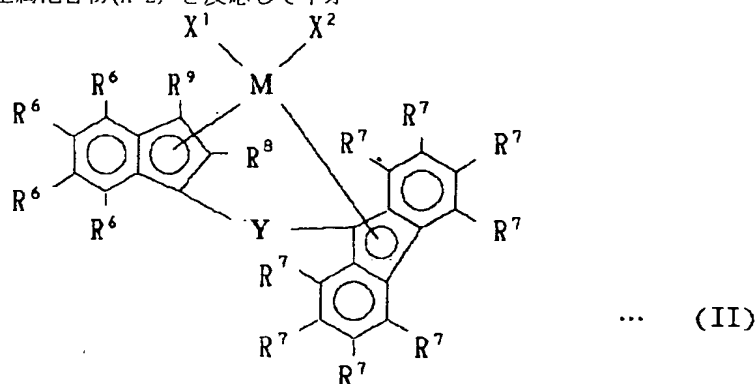
(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または (B-2) 前記遷移金属化合物 (A-2) と反応してイオ

ン対を形成する化合物と、必要に応じて

(C) 有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下に、オレフィンを単独重合するか、または2種以上のオレフィンを共重合することを特徴としている。

【0018】

【化4】



【0019】(式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、R<sup>6</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～10のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、R<sup>7</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数が8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、R<sup>6</sup> とR<sup>7</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、R<sup>8</sup> およびR<sup>9</sup> は、いずれか一方が炭素原子数が1～5のアルキル基であり、他は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、X<sup>1</sup> およびX<sup>2</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (I) におけるX<sup>1</sup> およびX<sup>2</sup> と同一であり、Yは、前記一般式 (I) におけるYと同一である。)

本発明は、エチレンの単独重合、もしくはエチレンと炭

素原子数が3～20のα-オレフィンとの共重合、またはプロピレンの単独重合、もしくはプロピレンとプロピレン以外のα-オレフィンとの共重合に用いることができる。

【0020】本発明に係る第2のオレフィン重合体は、上記のような方法により製造されたことを特徴としている。本発明に係る第2のエチレン系重合体および第2のプロピレン系重合体は、上記のような方法により製造されたことを特徴としている。

【0021】

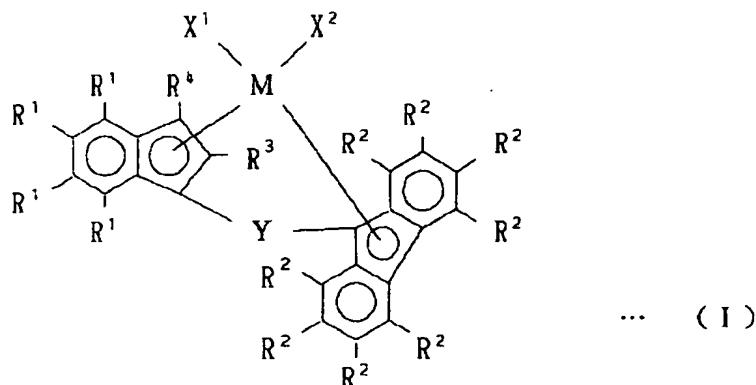
【発明の具体的説明】以下、本発明に係る新規な遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒、オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体について具体的に説明する。

【0022】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0023】本発明に係る新規な遷移金属化合物は、下記一般式 (I) で表される周期律表第IVB族の遷移金属化合物である

【0024】

【化5】



【0025】式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R¹は、互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個以上が炭素原子数が11～20のアリール基、炭素原子数が12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、あるいはR¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、R¹により形成される環はR¹が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である。

【0026】R¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成した例としては、縮合したフェニル基、縮合したシクロヘキシル基、縮合したシクロペンタジエニル基、縮合したジヒドロシクロペンタジエニル基、縮合したインデニル基、縮合したテトラヒドリンデニル、縮合したフルオレニル基、縮合したテトラヒドロフルオレニル基、縮合したオクタヒドロフルオレニル基などが挙げられる。なお、これらの基は、鎖状アルキル基、環状アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基、アリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基またはリン含有基で置換されていてもよい。

【0027】アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基および芳香族環、脂肪族環を形成しているR¹以外のR¹は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

【0028】炭素原子数が11～20のアリール基としては、ビフェニル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が12～40のアリールアルキル基としては、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基としては、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が12

～40のアルキルアリール基としては、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、炭素原子数が1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニルなどが挙げられる。

【0029】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの基が挙げられる。

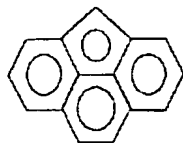
【0030】なお、上記のようなアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。R²は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0031】また、R²で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、R²により形成される環はR²が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、芳香族環、脂肪族環を形成しているR²以外のR²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

【0032】なお、R²で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が下記のような構造となる態様も含まれる。

【0033】

【化6】



【0034】炭素原子数が1～10のアルキル基およびハロゲン原子としては、前記と同様の基および原子が例示できる。炭素原子数が6～20のアリール基としては、フェニル、ビフェニル、 $\alpha$ -または $\beta$ -ナフチル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基としては、スチリル、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基としては、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、炭素原子数が2～10のアルケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられ、ケイ素含有基としては、前記と同様の基が挙げられ、酸素含有基としては、ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられ、窒素含有基としては、アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどが挙げられる。

【0035】これらのうち $R^2$ は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1～3の炭化水素

基であることが好ましい。

【0036】このような置換基として $R^2$ を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアルキル-フルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数が1～5のアルキル基が挙げられる。

【0037】また、上述した $R^1$ と $R^2$ は、互いに同一でも異なってもよい。 $R^3$ および $R^4$ は、互いに同一でも異なってもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0038】これらのうち、 $R^3$ および $R^4$ は、少なくとも一方が炭素原子数が1～3のアルキル基であることが好ましい。 $X^1$ および $X^2$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または $X^1$ と $X^2$ とから形成された共役ジエン残基であり、具体的には、ハロゲン原子、酸素含有基、イオウ含有基および窒素含有基としては、前記と同様の原子または基を例示することができる。

【0039】炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、 $\alpha$ -または $\beta$ -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアリール基などが挙げられ、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

【0040】 $X^1$ と $X^2$ とから形成された共役ジエン残基としては、 $\eta^4$ -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、 $\eta^4$ -1,3-ブタジエン、 $\eta^4$ -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、 $\eta^4$ -1-フェニル-1,3-ペンタジエン、 $\eta^4$ -3-メチル-1,3-ペンタジエン、 $\eta^4$ -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、 $\eta^4$ -2,4-ヘキサジエン、イソプレンなどが挙げられる。

【0041】 $X^1$ と $X^2$ とから形成された共役ジエン残

基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数が1～10の炭化水素基で置換されていてもよい。

【0042】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。Yは、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P(O)(R^5)-$ 、 $-BR^5-$ または $-AlR^5-$

〔ただし、 $R^5$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基〕を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などの炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン、アルキルアリールシリレン、アリールシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン、アルキルアリールジシリレン、アリールジシリレン基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基などが挙げられる。

【0043】これらの2価の基のうちでも、一般式

(1) で表される $-Y-$ の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。また、 $R^5$  は、前記と同様のハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

【0044】これらのうちYは、炭素原子数が1～5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

【0045】以下に上記一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。エチレン {2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル} (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン {2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル} (2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン {2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル} (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル- $\alpha$ -アセナフト-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル- $\alpha$ -アセナフト-1-インデニル) (2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル- $\alpha$ -アセナフト-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン {2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル} (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン {2-n-プロピル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル} (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン {2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル} (2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン {2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル} (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル- $\alpha$ -アセナフト-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル- $\alpha$ -アセナフト-1-インデニル) (2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル- $\alpha$ -アセナフト-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン {2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル} (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン {2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル} (2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニル



ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-メチル-4 (9-フェナントリル) -1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-メチル- $\alpha$ -アセナフト-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-メチル- $\alpha$ -アセナフト-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-メチル- $\alpha$ -アセナフト-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジトリメチルシリル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2,7-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2,7-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2,7-ジメチル-4,5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジトリメチルシリル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト) 、ジメチルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト) 、ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト) 、ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンメタンスルホナト) 、

**【0048】** ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,7-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,7-ジメチル-4,5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-

[illegible]

【0050】ジメチルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*i*-プロピル-9- (4,5-メチレンフェナントリル) ) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*i*-プロピル-9- (4,5-メチレンフェナントリル) ) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジメチル-9- (4,5-メチレンフェナントリル) ) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,7-ジメチル-4,5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジ (トリメチルシリル) -9- (4,5-メチレンフェナントリル) ) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,7-ジメチル-4,5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジブromo-9- (4,5-メチレンフェナントリル) ) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,7-ジメチル-4,5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブトキシ-9- (4,5-メチレンフェナントリル) ) ジルコニウムジ

[illegible]

【0051】ジメチルシリレン（2,7-ジメチル-4,5-（2-メチル-ベンゾ）-1-インデニル）（2,7-ジ（トリメチルシリル）-9-（4,5-メチレンフェナントリル））ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（2,7-ジブromo-9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン（2,6-

[illegible]



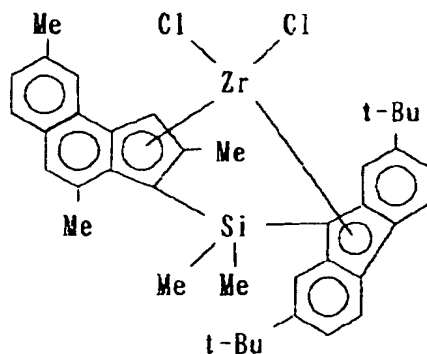
ゾ)-1-インデニル) (2,7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2,7-ジメチル-4,5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2,7-ジメチル-4,5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウム  $\eta^4$ -1-フェニル-1,3-ペンタジエン、ジメチルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウム  $\eta^4$ -1,4-ジフェニルブタジエン、ジメチルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジブromo-9-フルオレニル) ジルコニウム  $\eta^4$ -2,4-ヘキサジエン、ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウム  $\eta^4$ -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウム  $\eta^4$ -3-メチル-1,3-ペンタジエン、ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジブromo-9-フルオレニル) ジルコニウム  $\eta^4$ -2,4-ヘキサジエン、ジフェニルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジトリメチルシリル

-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2,7-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2,7-ジメチル-4,5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ (トリメチル) シリル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2,7-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2,7-ジメチル-4,5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-7-トリメチルシリル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-7-トリメチルシリル-4,5- (1-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0052】また、上記したようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を用いることもできる。なお、上記したジルコニウム化合物のうち、たとえばジメチルシリレン (2,7-ジメチル-4,5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの構造式は以下に示したものである。

【0053】

【化7】

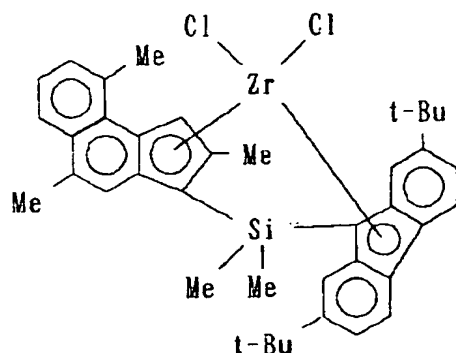


Me : メチル基  
t-Bu : t-ブチル基

【0054】また、ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5- (1-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの構造式は以下に示したものである。

【0055】

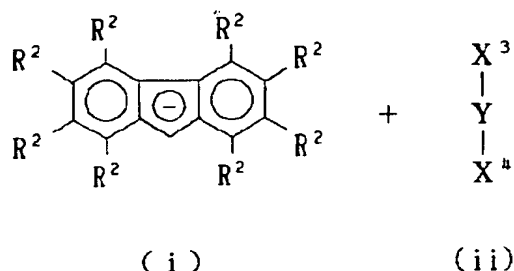
【化8】



Me : メチル基  
t-Bu : t-ブチル基

【0056】本発明に係る遷移金属化合物は、たとえば有機アルミニウムオキシ化合物などと組み合わせてオレフィン重合用触媒として用いると、分子量の大きいオレフィン(共)重合体が得られ、かつモノマーの使用割合が少ない場合であってもモノマー含量の高いオレフィン共重合体が得られる。

【0057】本発明に係る遷移金属化合物は、たとえば



【0059】前記一般式(i)において、R<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(I)におけるR<sup>2</sup>と同じである。前記一般式(ii)において、Yは、前記一般式(I)におけるR<sup>2</sup>と同じであり、X<sup>3</sup>およびX<sup>4</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、-OR基、-OCOR基、-SR基、-OSO<sub>2</sub>R基、-SO<sub>2</sub>R基、-NRR'基(但し、RおよびR'は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~10のアルキル基、炭素原子数が6~20のアリール基、炭素原子数が7~30のアルキルアリール基である。)を示す。

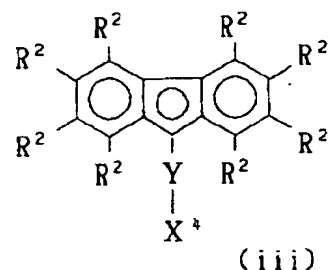
【0060】前記一般式(iii)において、R<sup>2</sup>、YおよびX<sup>4</sup>は、前記一般式(i)、(ii)と同じである。前記反応に用いられる溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ベンゼン、トルエン、メシチレンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素などが挙げられ、これらのなかではジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサンが好ましい。

【0061】化合物(i)と化合物(ii)との反応において、化合物(ii)は、化合物(i)に対してモル比で0.5~200、好ましくは1~60の範囲の量で用いられ、溶媒は、化合物(ii)に対して重量比で1~10

下記のようにして製造することができる。まず、下記一般式(i)で表される置換フルオレニルアニオン(化合物(i))と、下記一般式(ii)で表される化合物(化合物(ii))とを溶媒中で反応させて下記一般式(iii)で表される化合物を得る。

【0058】

【化9】



0、好ましくは1~20の量で用いられる。

【0062】化合物(i)と化合物(ii)との反応温度は、-78℃~150℃、好ましくは-78℃~50℃の範囲であり、反応時間は0.1~50時間、好ましくは1~25時間である。

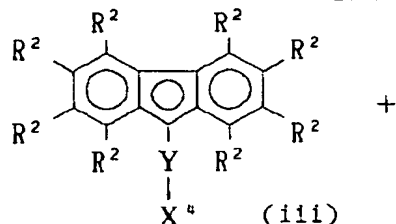
【0063】なお、化合物(i)は、置換フルオレンと塩基とを、溶媒中または無溶媒で反応させることにより得ることができる。ここで、塩基としては、金属ナトリウム、金属カリウム、金属リチウムなどの元素状の金属；水素化カリウム、水素化ナトリウムなどの水素化合物；メチルリチウム、n-ブチルリチウムなどの有機リチウム化合物などが挙げられ、これらの中では、金属ナトリウム、水素化ナトリウム、n-ブチルリチウムが好ましく、特にn-ブチルリチウムが好ましい。

【0064】置換フルオレンと塩基との反応に用いられる溶媒としては、化合物(i)と化合物(ii)との反応に用いられるものと同様のものが挙げられ、これらのなかではジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサンが好ましく、特にジエチルエーテル、トルエンが好ましい。

【0065】置換フルオレンと塩基との反応において、塩基は、置換フルオレンに対してモル比で0.5~2.0、好ましくは0.90~1.5の範囲の量で用いられ、溶媒は、置換フルオレンに対して重量比で1~100、好ましくは1~20の量で用いられる。

【0066】置換フルオレンと塩基との反応温度は、 $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、反応時間は、0.1～50時間、好ましくは1～25時間である。

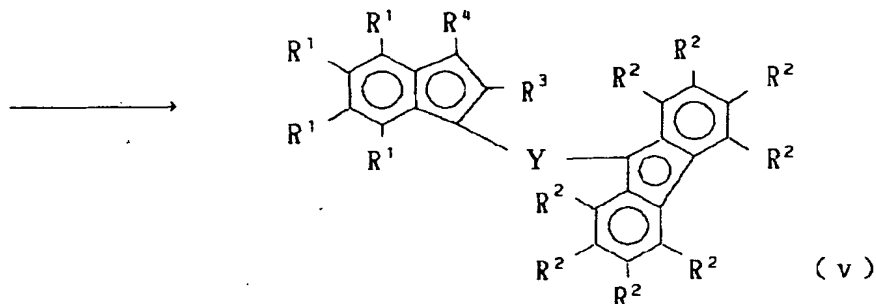
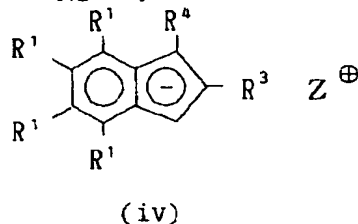
【0067】次に、一般式 (iii) で表される化合物



(化合物 (iii)) と、下記一般式 (iv) で表される置換インデニルアニオン (化合物 (iv)) とを反応させて下記一般式 (v) で表される化合物を製造する。

【0068】

【化10】



【0069】前記一般式 (iv) において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、前記一般式 (I) における  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  と同じであり、 $\text{Z}$  は、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属を示す。

【0070】前記一般式 (v) において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  および  $\text{Y}$  は、前記一般式 (I) における  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  および  $\text{Y}$  と同じである。化合物 (iii) と、化合物 (iv) との反応において、化合物 (iii) は、化合物 (iv) に対してモル比で0.5～1.0、好ましくは0.5～5の範囲の量で用いられ、溶媒は、化合物 (iv) に対して重量比で1～100、好ましくは1～20の量で用いられる。

【0071】化合物 (iii) と、化合物 (iv) との反応温度は、 $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、反応時間は、0.1～50時間、好ましくは1～25時間である。

【0072】このような条件で化合物 (iii) と、化合物 (iv) との反応させることにより、前記一般式 (v) で表される架橋された置換インデニル-置換フルオレニル化合物を得ることができる。

【0073】なお、化合物 (iv) は、置換インデンと塩基とを、溶媒中または無溶媒で反応させることにより得ることができる。反応に用いられる塩基としては、前記置換フルオレニルアニオンを製造する際に用いられるも

のと同様の塩基が挙げられ、これらの中では、金属ナトリウム、水素化ナトリウム、*n*-ブチルリチウムが好ましく、特に*n*-ブチルリチウムが好ましい。

【0074】反応に用いられる溶媒としては、前記化合物 (i) と化合物 (ii) との反応に用いられるものと同様の溶媒が挙げられ、これらの中ではジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサンが好ましく、特にジエチルエーテル、トルエンが好ましい。

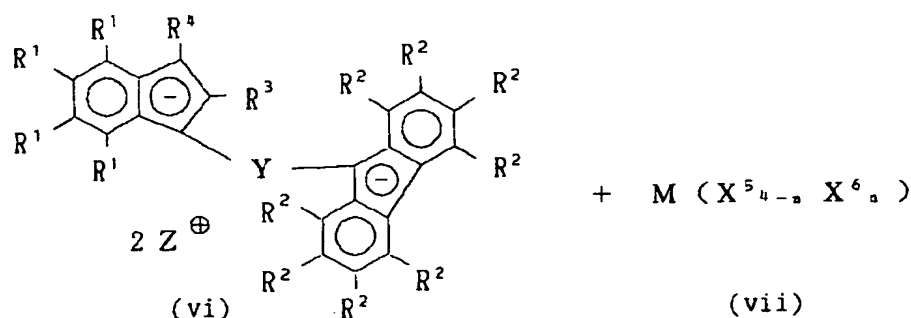
【0075】置換インデンと塩基との反応において、塩基は、置換インデンに対してモル比で0.5～2.0、好ましくは0.90～1.5の範囲の量で用いられ、溶媒は、置換インデンに対して重量比で1～100、好ましくは1～20の量で用いられる。

【0076】置換インデンと塩基との反応温度は、 $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、反応時間は、0.1～50時間、好ましくは1～25時間である。

【0077】前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物は、前記のように製造した架橋された置換インデニル-置換フルオレニル化合物のアニオンと下記一般式 (vi) で表される化合物とを溶媒中で反応させることにより製造することができる。

【0078】

【化11】



【0079】前記一般式 (vi) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $Y$  は、前記一般式 (I) における  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $Y$  と同じである。前記一般式 (vii) において、 $M$  は、前記一般式 (I) における  $M$  と同じであり、 $X^5$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、 $-OR$  基、 $-OCOR$  基、 $-SR$  基、 $-OSO_2R$  基、 $-SO_2R$  基を示し、 $X^6$  は、水素原子、ハロゲン原子、 $-OR$  基、 $-OCOR$  基、 $-SR$  基、 $-OSO_2R$  基、 $-SO_2R$  基、 $-NRR'$  基 (但し、 $R$  および  $R'$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1~10 のアルキル基、炭素原子数が 6~20 のアリール基、炭素原子数が 7~30 のアルキルアリール基である。) を示し、 $n$  は 1 または 2 である。 $n=2$  のとき、 $X^6$  は互いに同一でも異なってもよい。

【0080】一般式 (vi) で表される架橋された置換インデニル置換フルオレニル化合物アニオン (化合物 (vi)) と、一般式 (vii) で表される化合物 (化合物 (vii)) との反応において、化合物 (vii) は、化合物 (vi) に対してモル比で 0.1~200、好ましくは 0.5~5.0 の範囲の量で用いられ、溶媒は、置換インデニルアニオンに対して重量比で 1~100、好ましくは 1~20 の量で用いられる。

【0081】化合物 (vi) と、化合物 (vii) との反応温度は、 $-78^\circ\text{C}$ ~ $150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $-78^\circ\text{C}$ ~ $50^\circ\text{C}$  の範囲であり、反応時間は、0.1~50 時間、好ましくは 1~25 時間である。

【0082】なお、化合物 (vi) は、架橋された置換イ

ンデニル置換フルオレニル化合物 (化合物 (v)) と塩基とを、溶媒中または無溶媒で反応させることにより得ることができる。

【0083】反応に用いられる塩基としては、前記置換フルオレニルアニオンを製造する際に用いられるものと同様の塩基が挙げられ、これらの中では、金属ナトリウム、水素化ナトリウム、 $n$ -ブチルリチウムが好ましく、特に  $n$ -ブチルリチウムが好ましい。

【0084】反応に用いられる溶媒としては、前記化合物 (i) と化合物 (ii) との反応に用いられるものと同様の溶媒が挙げられ、これらの中ではジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサンが好ましく、特にジエチルエーテル、トルエンが好ましい。

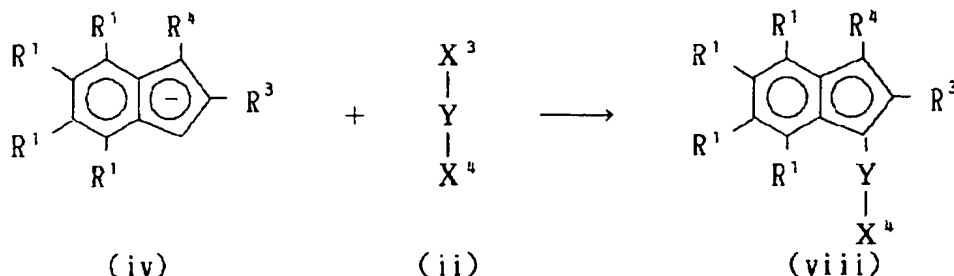
【0085】化合物 (v) と塩基との反応において、塩基は、化合物 (v) に対してモル比で 1.0~10.0、好ましくは 1.5~3.0 の範囲の量で用いられ、溶媒は、化合物 (v) に対して重量比で 1~100、好ましくは 1~20 の量で用いられる。

【0086】置換インデニルと塩基との反応温度は、 $-78^\circ\text{C}$ ~ $150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $-78^\circ\text{C}$ ~ $50^\circ\text{C}$  の範囲であり、反応時間は、0.1~50 時間、好ましくは 1~25 時間である。

【0087】上記のようにて得られた遷移金属化合物は、通常の操作により無機塩を除いた後、結晶化させることにより精製することができる。また、本発明に係る遷移金属化合物は、下記のような方法を用いて製造することもできる。まず、化合物 (iv) と化合物 (ii) とを反応させて下記一般式 (viii) で表される化合物 (化合

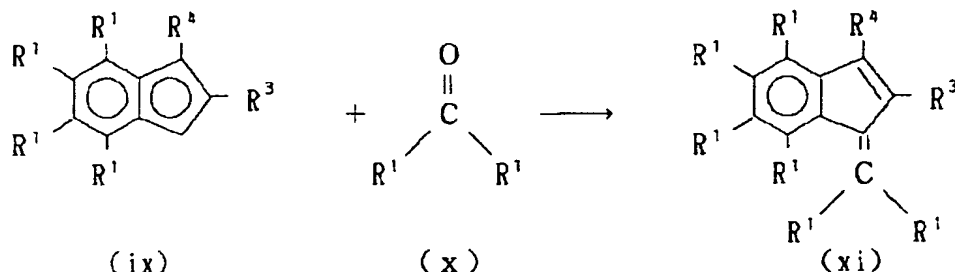
物 (viii) ) を製造する。

【0088】



【0089】次に、化合物 (viii) と置換フルオレニルアニオン (化合物 (i) ) とを反応させることにより架橋された置換インデニル-置換フルオレニル化合物 (化合物 (v) ) を得る。続いて、化合物 (v) をアニオン化した化合物 (vi) と化合物 (vii) とを反応させて遷移金属化合物を得る。この製造方法において、各反応条件は、前記と同様の反応条件を採用することができる。

【0090】さらに本発明に係る遷移金属化合物は、下



【0092】反応は、前記のような塩基を用い、置換インデンを置換インデニルアニオンとした後、置換ケトン (化合物 (x) ) を置換インデニルアニオンに対してモル比で 0.1 ~ 100、好ましくは 0.1 ~ 20 の量を加えて行う。

【0093】次に、得られた化合物 (xi) と置換フルオレニルアニオン (化合物 (i) ) とを反応させて、架橋された置換インデニル-置換フルオレニル化合物 (化合物 (v) ) を得る。この化合物 (xi) と化合物 (i) との反応において、化合物 (i) は、化合物 (xi) に対してモル比で 0.1 ~ 100、好ましくは 0.5 ~ 5.0 の範囲の量で用いられる。続いて、架橋された置換インデニル-置換フルオレニル化合物のアニオンと化合物 (vii) とを溶媒中で反応させて遷移金属化合物を得る。この製造方法において、各反応条件は、前記と同様の反応条件を採用することができる。

【0094】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A-1) 前記一般式 (I) で表される周期律表第 IVB 族の遷移金属化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および/または (B-2) 前記遷移金属化合物 (A-1) と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて

(C) 有機アルミニウム化合物とから形成されている。

【0095】まず、本発明に係るオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。本発明では、遷移

【化12】

記のような方法を用いて製造することもできる。まず、下記一般式 (ix) で表される置換インデン (化合物 (ix) ) と下記式 (x) で表される置換ケトン (化合物 (x) ) とを反応させて下記一般式 (xi) で表される化合物 (化合物 (xi) ) を製造する。

【0091】

【化13】

金属化合物 (A-1) として、前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物が用いられる。(A-1) 遷移金属化合物は、2 種以上組み合わせて用いることもできる。

【0096】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0097】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含む化合物あるいは結晶水を含む塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水あるいは結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水や氷や水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなど

の有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0098】なおこのアルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0099】アルミノキサンの調製の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0100】これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。またアルミノキサンの調製の際に用いられる有機アルミニウム化合物として、式  $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_{10}H_8)_z$  (式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で示されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0101】上記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。アルミノキサンの調製の際に用いられる溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、および上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物、とりわけ塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。

【0102】さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。本発明で用いられる前記遷移金属化合物(A-1)と反応してイオン対

を形成する化合物(B-2) (以下「イオン化イオン性化合物」ということがある)としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物を挙げることができる。

【0103】ルイス酸としてはマグネシウム含有ルイス酸、アルミニウム含有ルイス酸、ホウ素含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうちホウ素含有ルイス酸が好ましい。

【0104】ホウ素原子を含有するルイス酸として具体的には、下記式(III)で表される化合物が例示できる。



(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は、互いに同一でも異なってもよく、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。)

上記式(III)で表される化合物として具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジ(トリフルオロメチルフェニル))ボロンなどが挙げられる。これらのうちではトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが特に好ましい。

【0105】イオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記遷移金属化合物(A)と反応することにより遷移金属化合物(A)をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリビウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

【0106】これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホ

4)、7,8-ジカルバウンデカボラン (13)、2,7-ジカルバウンデカボラン (13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどが挙げられる。

【0110】カルボラン化合物、カルボランの塩としては、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなどが挙げられる。

【0111】さらにホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような金属カルボランの塩、金属ボランアニオンなども例示できる。（なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ（*n*-ブチル）アンモニウムであるがこれに限定されない。）

たとえはトリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルテート (I II)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (鉄酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) キュブレート (銅酸塩) (II I)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) アウレート (金属塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) キュブレート (銅酸塩) (II I)。

ル) アンモニウムビス (ノナヒドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロメート (クロム酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブロモオクタヒドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカヒドライドジカルバドデカボレート) コバルテート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカヒドライドドデカボレート) ニッケレート (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) クロメート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガネート (I V)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルテート (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカヒドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケレート (IV) など。

【0112】さらにまた、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような化合物が挙げられる。トリフェニルカルベニウムテトラキス { (2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリイソプロピルシリル) フェニル} ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス { (2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリイソプロピルシリル) フェニル} ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス { (2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ジメチル-t-ブチルシリル) フェニル} ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス { (2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ジメチル-t-ブチルシリル) フェニル} ボレート、トリフェニルカルベニウムビス (オクタフルオロビフェニレン) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムビス (オクタフルオロビフェニレン) ボレート、トリフェニルカルベニウムビス (オクタフルオロ-1,1'-スピロ) ビボロノール、N,N-ジメチルアニリニウムビス (オクタフルオロ-1,1'-スピロ) ビボロノールなど。

【0113】上記のようなイオン化イオン性化合物は、2種以上混合して用いることができる。本発明に係るオレフィン重合用触媒は、必要に応じて、前記各成分に加えてさらに下記 (C) 有機アルミニウム化合物を含んでもよい。

【0114】本発明で必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物 (C) は、たとえば下記一般式 (IV) で示すことができる。



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1~3である。)

上記式 (IV) において、 $R^a$  は炭素原子数が1~12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチ

ル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0115】このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムヒドライド、ジイソブチルアルミニウムヒドライドなどのアルキルアルミニウムヒドライド。

【0116】また有機アルミニウム化合物 (C) として、下記の式 (V) で表わされる化合物を用いることもできる。



(式中、 $R^a$  は上記と同様であり、Yは-OR<sup>b</sup> 基、-OSiR<sup>c</sup><sub>3</sub> 基、-OAlR<sup>d</sup><sub>2</sub> 基、-NR<sup>e</sup><sub>2</sub> 基、-SiR<sup>f</sup><sub>3</sub> 基または-N(R<sup>g</sup>)AlR<sup>h</sup><sub>2</sub> 基であり、nは1~2であり、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup> およびR<sup>h</sup> はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、R<sup>e</sup> は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、R<sup>f</sup> およびR<sup>g</sup> はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(i)  $R^a_n \text{ Al } (\text{OR}^b)_{3-n}$  で表わされる化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

(ii)  $R^a_n \text{ Al } (\text{OSiR}^c_3)_{3-n}$  で表わされる化合物、たとえば  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{ Al } (\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2 \text{ Al } (\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2 \text{ Al } (\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$  など。

(iii)  $R^a_n \text{ Al } (\text{OAlR}^d_2)_{3-n}$  で表わされる化合物



物、たとえば  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}(\text{OAl}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2)$  など。

(iv)  $\text{R}^a_n\text{Al}(\text{NR}^e_2)_{3-n}$  で表わされる化合物、たとえば  $(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{NH}(\text{CH}_3))$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5))$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ 、 $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$  など。

(v)  $\text{R}^a_n\text{Al}(\text{SiR}^f_3)_{3-n}$  で表わされる化合物、たとえば  $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$  など。

【0117】本発明では、これらのうちでも  $\text{R}^a_3\text{Al}$ 、 $\text{R}^a_n\text{Al}(\text{OR}^b)_{3-n}$ 、 $\text{R}^a_n\text{Al}(\text{OAlR}^d_2)_{3-n}$  で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、 $\text{R}^a$  がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0118】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上述した成分(A-1)、成分(B-1)、成分(B-2)および成分(C)のうち少なくとも1つの成分が微粒子状担体に担持されてなる固体状触媒であってもよい。

【0119】また、オレフィン重合用触媒は、微粒子状担体、成分(A-1)、成分(B-1)（または成分(B-2)）および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて成分(C)とからなる予備重合触媒であってもよい。

【0120】固体状触媒および予備重合触媒に用いられる微粒子状担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が  $10\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは  $20\sim200\mu\text{m}$  の顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

【0121】このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  など、またはこれらの混合物、例えば  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$  などを例示することができる。これらの中で  $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0122】なお、上記無機酸化物には少量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0123】このような微粒子状担体はその種類および製法により性状は異なるが、比表面積が  $50\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $100\sim700\text{m}^2/\text{g}$  であり、

細孔容積が  $0.3\sim2.5\text{cm}^3/\text{g}$  であることが望ましい。該微粒子状担体は、必要に応じて  $100\sim1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $150\sim700^\circ\text{C}$  の温度で焼成して用いられる。

【0124】さらに、微粒子状担体としては、粒径が  $10\sim300\mu\text{m}$  である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2～14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0125】図1に本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。本発明に係るオレフィン重合体の製造方法では、上記のような遷移金属化合物(A-1)、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはイオン化イオン性化合物(B)、および必要に応じて有機アルミニウム化合物(C)とから形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを単独重合させるか、2種以上のオレフィンを共重合させる。

【0126】本発明で用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの炭素原子数が3～20の鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

【0127】さらに、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、スチレン、ビニルシクロヘキサンなどの脂肪族環または芳香族環を有するオレフィンも挙げられる。

【0128】またオレフィンとともに、ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状または環状ジエン、6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどの鎖状または環状トリエン、6,10,14-トリメチル-1,5,9,13-ペンタデカテトラエン、5,9,13-トリメチル-1,4,8,12-テトラデカテトラエンなどの鎖状または環状テトラエンなど種々のポリエン類を共重合させることもできる。

【0129】オレフィンを（共）重合する際には、上記遷移金属化合物(A-1)は、重合容積1リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005～0.1ミリモル、好ましくは約0.0001～0.05ミリモルの量で用いられる。

【0130】有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通

常、約 1~10,000 モル、好ましくは 10~5,000 モルとなるような量で用いられる。

【0131】またイオン化イオン性化合物(B-2)は、遷移金属原子 1 モルに対して、ボロン原子が、通常、約 0.5~20 モル、好ましくは 1~10 モルとなるような量で用いられる。

【0132】さらに有機アルミニウム化合物(C)は、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)中のアルミニウム原子 1 モルに対して、通常、約 0~200 モル、好ましくは約 0~100 モルとなるような量で必要に応じて用いられる。また、イオン化イオン性化合物(B-2)中のボロン 1 モルに対して、通常、0~1000 モル、好ましくは約 0~500 モルとなるような量で必要に応じて用いられる。

【0133】オレフィンの(共)重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高压法いずれにおいても実施できる。液相重合法では、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などの不活性炭化水素媒体を用いることができる。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせて用いてもよい。

【0134】オレフィンの(共)重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常-50~100℃、好ましくは 0~90℃の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常 0~300℃、好ましくは 20~250℃の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常 0~120℃、好ましくは 20~100℃の範囲であることが望ましい。また、高压法を実施する際には、重合温度は通常 50~1000℃、好ましくは 100~500℃の範囲であることが好ましい。重合圧力は、通常、常圧~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧~50kg/cm<sup>2</sup>の条件下であり、高压法の場合には、通常 100~10000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは 500~5000kg/cm<sup>2</sup>の条件であり。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに共重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

【0135】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。本発明は、遷移金属触媒成分として、特定の位置に特定の置換基を有するインデニル基を配位子とする(A-1)遷移金属化合物を用いているので、このような置換基を有さない遷移金属化合物を触媒成分とするオレフィン重合用

触媒に比べ、分子量の大きいオレフィン(共)重合体が得られ、かつモノマー含量の高いオレフィン共重合体が得られる。

【0136】上記のような製造方法により得られる本発明の第 1 のオレフィン重合体は、メルトフローレート(MFR)は、通常 0.01~200g/10分、好ましくは 0.03~100g/10分の範囲にあり、極限粘度[η]は、通常 0.5~6.0dl/g、好ましくは 1.0~4.0dl/g の範囲にあり、密度は、通常 0.85~0.95g/cm<sup>3</sup>、好ましくは 0.86~0.94g/cm<sup>3</sup> の範囲にある。

【0137】また、上記のような製造方法により得られたオレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有している。本発明において分子量分布(Mw/Mn)は、ミリポア社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定される。

【0138】分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直径 7.2mm、長さ 600mmであり、カラム温度は 140℃とし、移動相には $\alpha$ -ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は 0.1重量%とし、試料注入量は 500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いる。標準ポリスチレンは、分子量が Mw<1000 および Mw>4×10<sup>6</sup> については東ソー社製を用い、1000<Mw<4×10<sup>6</sup> についてはプレッシャーケミカル社製を用いる。

【0139】本発明に係る第 1 のオレフィン重合体の製造方法は、特にエチレン系重合体の製造およびプロピレン系重合体の製造に好ましく用いられる。エチレン系重合体を製造する場合には、前記オレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、エチレンと炭素原子数が 3~20 の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる。なお、本明細書において、エチレン系重合体とは、エチレン単独重合体およびエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を意味する。

【0140】ここで炭素原子数が 3~20 の $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン以外の前記炭素原子数が 2~20 の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらのなかでは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

【0141】またエチレンおよび炭素原子数が 3~20 の $\alpha$ -オレフィンとともに、前記と同様のポリエン類を共重合させることもできる。エチレン系重合体を製造する場合の重合条件は、上記と同様である。

【0142】上記のような方法により得られる本発明の第 1 のエチレン系重合体は、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン成分比が、通常 55/45~100/2、好ましくは 60/40~100/5 の範囲である。

【0143】MFRは、通常 0.01~200g/10

分、好ましくは0.03~100g/10分の範囲にあり、極限粘度 $[\eta]$ は、通常0.5~5.0dl/g、好ましくは1.0~4.0dl/gの範囲にあり、密度は、通常0.85~0.95g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.86~0.94g/cm<sup>3</sup>の範囲にある。

【0144】プロピレン系重合体を製造する場合には、前記オレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンを単独重合させるか、プロピレンとプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる。なお、本明細書において、プロピレン系重合体とは、プロピレン単独重合体およびプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を意味する。

【0145】ここでプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン以外の前記炭素原子数が2~20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらのなかでは、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

【0146】またプロピレンおよびプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとともに、前記と同様のポリエン類を共重合させることもできる。プロピレン系重合体を製造する場合の重合条件は、上記と同様である。

【0147】上記のような方法により得られる本発明の第1のプロピレン系重合体は、プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン成分比が、通常55/45~100/2、好ましくは60/40~100/5の範囲である。

【0148】MFRは、通常0.01~200g/10分、好ましくは0.03~100g/10分の範囲にあり、極限粘度 $[\eta]$ は、通常0.5~6.0dl/g、好ましくは1.0~4.0dl/gの範囲にあり、密度は、通常0.85~0.95g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.86~0.94g/cm<sup>3</sup>の範囲にある。

【0149】また、プロピレン系重合体のうち、プロピレン単独重合体は、<sup>13</sup>C-NMRで測定したダイアッド分布において、mr/(mm+rr)の値が通常0.7~1.3、好ましくは0.8~1.2の範囲にある。

【0150】ここで、<sup>13</sup>C-NMRで測定したダイアッド分布における、mr、mmおよびrrの値は、以下のようにして求めた。すなわち、試料50~70mgをNMRサンプル管(5mm $\phi$ )中でヘキサクロブタジエン、o-ジクロロベンゼンまたは1,2,4-トリクロロベンゼン約0.5mlに約0.05mlのロック溶媒である重水素化ベンゼンを加えた溶媒中で完全に溶解させた後、120℃でプロトン完全デカップリング法で測定した。測定条件は、フリップアングル45°、パルス間隔3.4T<sub>1</sub>以上(T<sub>1</sub>は、メチル基のスピン格子緩和時間のうち最長の値)を選択する。メチレン基およびメチン基のT<sub>1</sub>は、メチル基より短いので、この条件では磁化の回復は99%以上である。ケミカルシフトは、頭-尾結

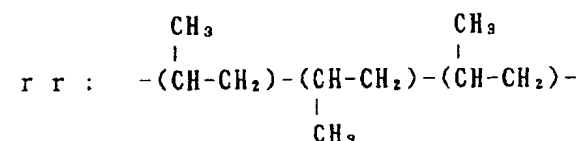
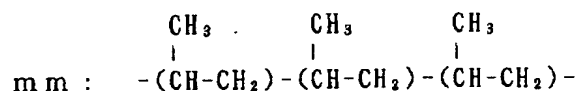
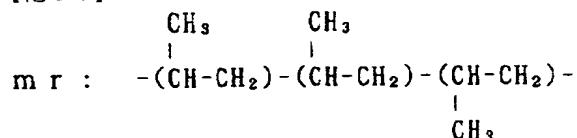
合しメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位5連鎖の第3単位目のメチル基を21.59ppmとして設定した。

【0151】メチル炭素領域(19~23ppm)に係るスペクトルは、ピーク領域を第1領域(21.1~21.9ppm)、第2領域(20.3~21.0ppm)および第3領域(19.5~20.3ppm)に分類できる。なお、スペクトル中の各ピークは、文献(Polymer, 30(1989)1350)を参考にして帰属した。

【0152】なお、mr、mmおよびrrは、それぞれ次式で表される頭-尾で結合しているプロピレン単位3連鎖を示す。

【0153】

【化14】



【0154】さらに、上記のような製造方法により得られたプロピレン系重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有している。次に、本発明に係る第2のオレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体について説明する。

【0155】本発明に係る第2のオレフィン重合体の製造方法は、

(A-2) 下記一般式(II)で表される周期律表第IVB族の遷移金属化合物と、

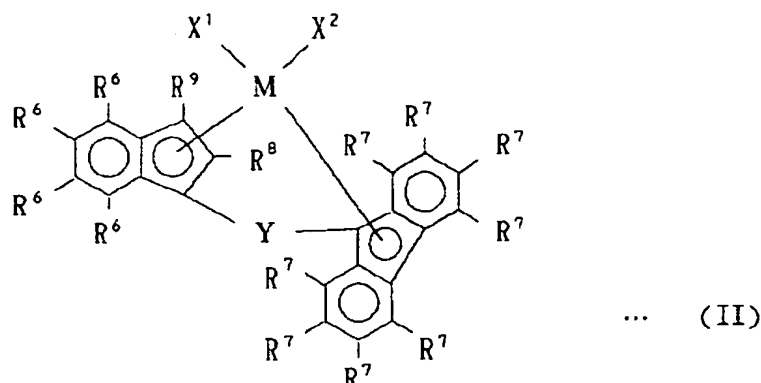
(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、および/または(B-2) 前記遷移金属化合物(A-2)と反応してイオン対を形成する化合物と、必要に応じて

(C) 有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを単独重合するか、または2種以上のオレフィンを共重合する。

【0156】まず、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒について説明する。本発明では、遷移金属化合物(A-2)として、下記一般式(II)で表される遷移金属化合物が用いられる。

【0157】

【化15】



【0158】式中、Mは周期律表第IVB族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R<sup>6</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～10のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、具体的には、ハロゲン原子および炭素原子数が1～10のアルキル基としては、前記一般式(I)におけるR<sup>1</sup>と同様のものを挙げることができ、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基としては、前記一般式(I)におけるR<sup>2</sup>と同様のものを挙げることができる。

【0159】炭素原子数が6～10のアリール基としては、フェニル、α-またはβ-ナフチルなどが挙げられ、炭素原子数が2～10のアルケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられる。

【0160】なお、上記のようなアルキル基およびアルケニル基は、ハロゲンが置換していてもよい。これらのうちR<sup>6</sup>は、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピルの炭素原子数が1～3の炭化水素基、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。

【0161】R<sup>7</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が6～20のアリール基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、炭素原子数が7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数が7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、具体的には、前記一般式(I)におけるR<sup>2</sup>と同様のものを挙げることができる。

【0162】なお、上記のようなアルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換して

いてもよい。

【0163】これらのうちR<sup>7</sup>は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、tert-ブチルの炭素原子数が1～4の炭化水素基であることが好ましい。

【0164】また、前記R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>は、互いに同一でも異なってもよい。R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、いずれか一方が炭素原子数が1～5のアルキル基であり、他方は前記一般式(I)におけるR<sup>2</sup>と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0165】炭素原子数が1～5のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどが挙げられる。これらのうち、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、いずれか一方がメチル、エチル、プロピルなどの炭素原子数が1～3のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。

【0166】X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(I)におけるX<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>とから形成された共役ジエン残基である。

【0167】これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数が1～20の炭化水素基であることが好ましい。Yは、前記一般式(I)におけるYと同様の炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>5</sup>-、-P(R<sup>5</sup>)-、-P(O)(R<sup>5</sup>)-、-BR<sup>5</sup>-または-A1R<sup>5</sup>-〔ただし、R<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基〕を示す。

【0168】これらのうちYは、炭素原子数が1～5の

2 価の炭化水素基、2 価のケイ素含有基または 2 価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2 価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

【0169】以下に上記一般式 (II) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。エチレン (2-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (3-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-1-インデニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-1-インデニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2-メチル-1-インデニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2-メチル-1-インデニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2-メチル-4-ナフチル-1-インデニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0170】また、上記したようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を用いることもできる。上記したような (A-2) 遷移金属化合物は、2 種以上組み合わせて用いることもできる。

【0171】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) としては、前記有機アルミニウムオキシ化合物と同様のものが挙げられ、前記遷移金属化合物 (A-2) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-2) としては、前記遷移金属化合物 (A-1) と反応してイオン対を形成する化合物と同様のものが挙げられる。

【0172】必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物 (C) としては、前記有機アルミニウム化合物と同様のものが挙げられる。本発明に係る第 2 のオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒は、前記成分 (A-2)、成分 (B-1)、成分 (B-2) および成分 (C) のうち少なくとも 1 つの成分が微粒子状担体に担持されてなる固体状触媒であってもよい。

【0173】また、このオレフィン重合用触媒は、微粒子状担体、成分 (A-2)、成分 (B-1) (または成分 (B-2)) および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて成分 (C) とからなる予備重合触媒であってもよい。

【0174】固体状触媒および予備重合触媒に用いられる微粒子状担体としては、上述した微粒子状担体と同様のものが挙げられる。図 2 に本発明に係る第 2 のオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

【0175】本発明に係る第 2 のオレフィン重合体の製造方法では、上記のような遷移金属化合物 (A-2)、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはイオン化イオン性化合物 (B)、および必要に応じて有機アルミニウム化合物 (C) とから形成されるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを単独重合させるか、2 種以上のオレフィンを共重合させる。

【0176】本発明で用いられるオレフィンとしては、前記第 1 のオレフィン重合体の製造方法で用いられる鎖状または分岐状オレフィン、および脂肪族環または芳香

族環を有するオレフィンと同様のものが挙げられる。

【0177】また前記オレフィンとともに、前記第1のオレフィン重合体の製造方法で用いられるポリエーレン類と同様のポリエーレン類を共重合させることもできる。オレフィンを（共）重合する際には、上記遷移金属化合物（A-2）は、重合容積1リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005～0.1ミリモル、好ましくは約0.0001～0.05ミリモルの量で用いられる。

【0178】有機アルミニウムオキシ化合物（B-1）は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1～10,000モル、好ましくは10～5,000モルとなるような量で用いられる。

【0179】またイオン化イオン性化合物（B-2）は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5～20モル、好ましくは1～10モルとなるような量で用いられる。

【0180】さらに有機アルミニウム化合物（C）は、有機アルミニウムオキシ化合物（B-1）中のアルミニウム原子1モルに対して、通常、約0～200モル、好ましくは約0～100モルとなるような量で必要に応じて用いられる。また、イオン化イオン性化合物（B-2）中のボロン1モルに対して、通常、0～1000モル、好ましくは約0～500モルとなるような量で必要に応じて用いられる。

【0181】オレフィンの（共）重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高圧法いづれにおいても実施できる。液相重合法では、前記第1のオレフィン重合体の製造方法で用いられる不活性化炭化水素媒体と同様のものを重合媒体として用いることができる。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせで用いてもよい。

【0182】オレフィンの（共）重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常-50～100℃、好ましくは0～90℃の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常0～250℃、好ましくは20～200℃の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常0～120℃、好ましくは20～100℃の範囲であることが望ましい。また、高圧法を実施する際には、重合温度は、通常50～1000℃、好ましくは100～500℃の範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup>の条件下であり、高圧法の場合は、重合圧力は、通常、100～10000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは500～5000kg/cm<sup>2</sup>の条件下である。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに共重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0183】得られるオレフィン重合体の分子量は、重

合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。本発明は、遷移金属触媒成分として、特定の位置に特定の置換基を有するインデニル基を配位子とする（A-2）遷移金属化合物を用いているので、このような置換基を有さない遷移金属化合物を触媒成分とするオレフィン重合用触媒に比べ、分子量の大きいオレフィン（共）重合体を得られ、かつコモノマー含量の高いオレフィン共重合体を得られる。

【0184】上記のような製造方法により得られる本発明の第2のオレフィン重合体は、MFRは、通常0.01～200g/10分、好ましくは0.03～100g/10分の範囲にあり、極限粘度 $[\eta]$ は、通常0.5～6.0dl/g、好ましくは1.0～4.0dl/gの範囲にあり、密度は、通常0.85～0.95g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.86～0.94g/cm<sup>3</sup>の範囲にある。

【0185】また、上記のような製造方法により得られたオレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有している。本発明に係る第2のオレフィン重合体の製造方法は、特にエチレン系重合体の製造およびプロピレン系重合体の製造に好ましく用いられる。

【0186】エチレン系重合体を製造する場合には、前記オレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、エチレンと炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる。

【0187】ここで炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン以外の前記炭素原子数が2～20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらのなかでは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

【0188】またエチレンおよび炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンとともに、前記と同様のポリエーレン類を共重合させることもできる。エチレン系重合体を製造する場合の重合条件は、上記と同様である。

【0189】上記のような方法により得られる本発明の第2のエチレン系重合体は、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン成分比が、通常55/45～100/2、好ましくは60/40～100/5の範囲である。

【0190】MFRは、通常0.01～200g/10分、好ましくは0.03～100g/10分の範囲にあり、極限粘度 $[\eta]$ は、通常0.5～5.0dl/g、好ましくは1.0～4.0dl/gの範囲にあり、密度は、通常0.85～0.95g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.86～0.94g/cm<sup>3</sup>の範囲にある。

【0191】プロピレン系重合体を製造する場合には、前記オレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンを単独重合させるか、プロピレンとプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる。

【0192】ここでプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン以外の前記炭素原子数が2~20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらのなかでは、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

【0193】またプロピレンおよびプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとともに、前記と同様のポリエン類を共重合させることもできる。プロピレン系重合体を製造する場合の重合条件は、上記と同様である。

【0194】上記のような方法により得られる本発明の第2のプロピレン系重合体は、プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン成分比が、通常55/45~100/2、好ましくは60/40~100/5の範囲である。

【0195】MFRは、通常0.01~200g/10分、好ましくは0.03~100g/10分の範囲にあり、極限粘度 $[\eta]$ は、通常0.5~6.0dl/g、好ましくは1.0~4.0dl/gの範囲にあり、密度は、通常0.85~0.95g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.86~0.94g/cm<sup>3</sup>の範囲にある。

【0196】また、プロピレン系重合体のうち、プロピレン単独重合体は、<sup>13</sup>C-NMRで測定したダイアッド分布において、 $mr/(mm+rr)$ の値が通常0.7~1.3、好ましくは0.8~1.2の範囲にある。

【0197】さらに、上記のような製造方法により得られたプロピレン系重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有している。

【0198】

【発明の効果】本発明に係る遷移金属化合物は、オレフィン重合用触媒成分として用いると、分子量の大きいオレフィン（共）重合体を得られ、かつコモノマー使用割合が少ない場合であってもコモノマー含量の高いオレフィン共重合体を得られる。

【0199】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、オレフィン重合用触媒成分として特定の遷移金属化合物を用いているので、分子量の大きいオレフィン（共）重合体を得られ、かつコモノマー使用割合が少ない場合であってもコモノマー含量の高いオレフィン共重合体を得られる。また、オレフィンとともにポリエンを用いた重合では、ポリエンの使用割合が少ない場合であってもポリエン含量の高いオレフィン共重合体を得られる。

【0200】本発明に係る第1のオレフィン重合体の製造方法は、オレフィン重合用触媒成分として特定の遷移金属化合物を用いているので、分子量の大きいオレフィン（共）重合体を得られ、かつコモノマー使用割合が少ない場合であってもコモノマー含量の高いオレフィン重合体を得られる。さらに、オレフィンと共にポリエンを用いた重合では、ポリエンの使用割合が少ない場合であってもポリエン含量の高いオレフィン重合体を得られる。

【0201】本発明に係る第1のオレフィン重合体は、

分子量分布が狭く、該オレフィン重合体が共重合体である場合には分子量分布および組成分布が狭い。本発明に係る第2のオレフィン重合体の製造方法は、オレフィン重合用触媒成分として特定の遷移金属化合物を用いているので、分子量の大きいオレフィン（共）重合体を得られ、かつコモノマーの使用割合が少ない場合であってもコモノマー含量の高いオレフィン重合体を得られる。また、オレフィンとともにポリエンを用いた重合では、ポリエンの使用割合が少ない場合であってもポリエン含量の高いオレフィン重合体を得られる。

【0202】本発明に係る第2のオレフィン重合体は、分子量分布が狭く、該オレフィン重合体が共重合体である場合には分子量分布および組成分布が狭い。

【0203】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0204】

【製造例1】

【ジメチルシリレン（2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成】内容積が100mlの反応器に、ジエチルエーテル50ml、2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレン5.57g（20ミリモル）を装入した後、氷冷下で*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.67ミリモル/ml）12.0mlを10分間で滴下し、室温でさらに10時間攪拌して混合液Aを得た。

【0205】内容積が200mlの反応器にジエチルエーテル40ml、ジメチルジクロルシラン41.2g（320ミリモル）を入れた後、氷冷下で前記混合液Aを1時間で滴下し、室温でさらに1時間攪拌した。ジエチルエーテルとジメチルジクロルシランを減圧下で留去した後、塩化メチレン100mlを加え攪拌し、ガラスフィルターを用いて固体を除去した。得られた塩化メチレン溶液から、塩化メチレンを減圧下で留去した後、真空ポンプで減圧しさらに溶媒を留去することによりオレンジ色の粘潤なオイルを得た。

【0206】内容積が100mlの反応器にジエチルエーテル50ml、2-メチル-4,5-ベンゾインデン3.60g（20ミリモル）を入れた後、氷冷下で*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.67ミリモル/ml）12.0mlを10分間で滴下し、室温でさらに13時間攪拌して混合液Bを得た。

【0207】内容積が200mlの反応器に上記反応で得たオレンジ色の粘潤なオイルのジエチルエーテル溶液40mlを入れた後、氷冷下で前記混合液Bを30分間で滴下し、室温でさらに1日攪拌した。得られた反応液を飽和塩化アンモニア水溶液中に注ぎ、エーテル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテル層を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展

開液；n-ヘキサン）で分離精製することにより、目的物〔ジメチルシリレン（2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレン）〕4.0g（収率；40%）を微黄色のアモルファス状の固体として得た。

【0208】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （ $\delta$  値、 $\text{CDCl}_3$ 、90MHz）  
 -0.4（s、3H）、-0.3（d、 $J=3.6\text{Hz}$ 、3H）、1.23~1.60（m、18H）、2.29~2.40（br. s、3H）、3.80~3.94（m、1H）、4.17~4.31（m、1H）、7.29~8.34（m、13H）。

【0209】内容積が100mlの反応器に、ジエチルエーテル50ml、上記で得たジメチルシリレン（2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレン）1.50g（3.2ミリモル）を入れた後、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.67ミリモル/ml）3.8mlを10分間で滴下し、室温で1時間、還流下で30分間さらに反応を継続した。得られた暗黄色スラリー溶液を-60℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0.75g（3.2ミリモル）を少量ずつ入れた。温度を自然に室温まで昇温し、室温でさらに12時間攪拌した。

【0210】生成した固体をガラスフィルターで濾過した。得られた固体にジエチルエーテル10mlを加え洗浄した後、減圧下で濾過した。得られた固体を塩化メチレン40mlで洗浄後、ガラスフィルターで濾過し、塩化メチレン溶液を濃縮することにより析出した固体をガラスフィルターで分離して目的物〔ジメチルシリレン（2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド〕0.84gをオレンジ色の粉末として得た。

【0211】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （ $\delta$  値、 $\text{CDCl}_3$ 、90MHz）  
 1.26（s、9H）、1.35（s、9H）、1.44（s、3H）、1.54（s、3H）、2.37（s、3H）、7.01~8.02（m、13H）。

【0212】

【製造例2】

〔ジメチルシリレン（2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成〕内容積が100mlの反応器に、ジエチルエーテル50ml、フルオレン3.32g（20ミリモル）を装入した後、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.67ミリモル/ml）12.0mlを10分間で滴下し、室温でさらに10時間攪拌して混合液Cを得た。

【0213】内容積が200mlの反応器にジエチルエー

テル40ml、ジメチルジクロロシラン41.2g

（320ミリモル）を入れた後、氷冷下で前記混合液Cを1時間で滴下し、室温でさらに1時間攪拌した。ジエチルエーテルとジメチルジクロロシランを減圧下で留去した後、塩化メチレン100mlを加え攪拌し、ガラスフィルターを用いて固体を除去した。得られた塩化メチレン溶液から、塩化メチレンを減圧下で留去した後、真空ポンプで減圧しさらに溶媒を留去することによりオレンジ色の粘潤なオイルを得た。

【0214】内容積が100mlの反応器にジエチルエーテル50ml、2-メチル-4,5-ベンゾインデン3.89g（20ミリモル）を入れた後、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.67ミリモル/ml）12.0mlを10分間で滴下し、室温でさらに13時間攪拌して混合液Dを得た。

【0215】内容積が200mlの反応器に上記反応で得たオレンジ色の粘潤なオイルのジエチルエーテル溶液40mlを入れた後、氷冷下で前記混合液Dを30分間で滴下し、室温でさらに1日攪拌した。得られた反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液中に注ぎ、エーテル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテル層を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液；n-ヘキサン）で分離精製することにより、目的物〔ジメチルシリレン（2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（9-フルオレン）〕3.88g（収率；48%）を微黄色のアモルファス状の固体として得た。

【0216】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （ $\delta$  値、 $\text{CDCl}_3$ 、90MHz）  
 -0.4（s、3H）、-0.3（d、 $J=3.6\text{Hz}$ 、3H）、2.29~2.40（br. s、3H）、3.94（br. s、1H）、4.26（br. s、1H）、7.09~8.31（m、15H）

内容積が100mlの反応器に、ジエチルエーテル50ml、上記で得たジメチルシリレン（2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（9-フルオレン）1.30g（3.2ミリモル）を入れた後、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.67ミリモル/ml）3.8mlを10分間で滴下し、室温で1時間、還流下で30分間さらに反応を継続した。得られた暗黄色スラリー溶液を-60℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0.75g（3.2ミリモル）を少量ずつ入れた。温度を自然に室温まで昇温し、室温でさらに12時間攪拌した。

【0217】生成した固体をガラスフィルターで濾過した。得られた固体にジエチルエーテル10mlを加え洗浄した後、減圧下で濾過した。得られた固体を塩化メチレン40mlで洗浄後、ガラスフィルターで濾過し、塩化メチレン溶液を濃縮することにより析出した固体をガラスフィルターで分離して目的物〔ジメチルシリレン（2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（9-フルオレニル）〕を得た。



ル) ジルコニウムジクロリド] 0.96 gをオレンジ色の粉末として得た。

【0218】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (δ値、CDCl<sub>3</sub>、90MHz)

1.44 (s、3H)、1.54 (s、3H)、2.37 (s、3H)、6.99~8.00 (m、15H)

【0219】

【製造例3】

〔ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成〕内容積が100mlの反応器に、ジエチルエーテル50ml、2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレン5.57 g (20ミリモル)を装入した後、氷冷下で*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.67ミリモル/ml) 12.0mlを10分間で滴下し、室温でさらに10時間攪拌して混合液Eを得た。

【0220】内容積が200mlの反応器にジエチルエーテル40ml、ジメチルジクロルシラン41.2 g

(320ミリモル)を入れた後、氷冷下で前記混合液Eを1時間で滴下し、室温でさらに1時間攪拌した。ジエチルエーテルとジメチルジクロルシランを減圧下で留去した後、塩化メチレン100mlを加え攪拌し、ガラスフィルターを用いて固体を除去した。得られた塩化メチレン溶液から、塩化メチレンを減圧下で留去した後、真空ポンプで減圧しさらに溶媒を留去することによりオレンジ色の粘潤なオイルを得た。

【0221】内容積が100mlの反応器にジエチルエーテル50ml、2,6-ジメチル-4,5-ベンゾインデン3.88 g (20ミリモル)を入れた後、氷冷下で*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.67ミリモル/ml) 12.0mlを10分間で滴下し、室温でさらに13時間攪拌して混合液Fを得た。

【0222】内容積が200mlの反応器に上記反応で得たオレンジ色の粘潤なオイルのジエチルエーテル溶液40mlを入れた後、氷冷下で前記混合液Fを30分間で滴下し、室温でさらに1日攪拌した。得られた反応液を飽和塩化アンモニア水溶液中に注ぎ、エーテル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテル層を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液; *n*-ヘキサン) で分離精製することにより、目的物〔ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレン)〕4.8 g (収率: 45%)を微黄色のアモルファス状の固体として得た。

【0223】内容積が100mlの反応器に、ジエチルエーテル50ml、上記で得たジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレン) 1.69 g (3.2ミリモル)を入れた後、氷冷下で*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液

(1.67ミリモル/ml) 3.8mlを10分間で滴下し、室温で1時間、還流下で30分間さらに反応を継続した。得られた暗黄色スラリー溶液を-60℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0.75 g (3.2ミリモル)を少量ずつ入れた。温度を自然に室温まで昇温し、室温でさらに12時間攪拌した。

【0224】生成した固体をガラスフィルターで濾過した。得られた固体にジエチルエーテル10mlを加え洗浄した後、減圧下で濾過した。得られた固体を塩化メチレン40mlで洗浄後、ガラスフィルターで濾過し、塩化メチレン溶液を濃縮することにより析出した固体をガラスフィルターで分離して目的物〔ジメチルシリレン (2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド] 1.02 gをオレンジ色の粉末として得た。

【0225】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (δ値、CDCl<sub>3</sub>、90MHz)

1.24 (s、9H)、1.35 (s、9H)、1.43 (s、3H)、1.56 (s、3H)、2.36 (s、3H)、2.50 (s、3H)、7.01~8.02 (m、12H)

【0226】

【製造例4】

〔ジメチルシリレン (2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル) (2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成〕内容積が100mlの反応器に、ジエチルエーテル50ml、2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレン5.57 g (20ミリモル)を装入した後、氷冷下で*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.67ミリモル/ml) 12.0mlを10分間で滴下し、室温でさらに10時間攪拌して混合液Gを得た。

【0227】内容積が200mlの反応器にジエチルエーテル40ml、ジメチルジクロルシラン41.2 g (320ミリモル)を入れた後、氷冷下で前記混合液Gを1時間で滴下し、室温でさらに1時間攪拌した。ジエチルエーテルとジメチルジクロルシランを減圧下で留去した後、塩化メチレン100mlを加え攪拌し、ガラスフィルターを用いて固体を除去した。得られた塩化メチレン溶液から、塩化メチレンを減圧下で留去した後、真空ポンプで減圧しさらに溶媒を留去することによりオレンジ色の粘潤なオイルを得た。

【0228】内容積が100mlの反応器にジエチルエーテル50ml、2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ベンゾ)インデン4.16 g (20ミリモル)を入れた後、氷冷下で*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.67ミリモル/ml) 12.0mlを10分間で滴下し、室温でさらに13時間攪拌して混合液Hを得た。

【0229】内容積が200mlの反応器に上記反応で

得たオレンジ色の粘潤なオイルのジエチルエーテル溶液 40 ml を入れた後、氷冷下で前記混合液 H を 30 分間で滴下し、室温でさらに 1 日攪拌した。得られた反応液を飽和塩化アンモニア水溶液中に注ぎ、エーテル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテル層を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液；n-ヘキサン）で分離精製することにより、目的物〔ジメチルシリレン（2,7-ジメチル-4,5-（2-メチル-ベンゾ）-1-インデニル）（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレン）〕5.2 g（収率；48%）を微黄色のアモルファス状の固体として得た。

【0230】内容積が 100 ml の反応器に、ジエチルエーテル 50 ml、上記で得たジメチルシリレン（2,7-ジメチル-4,5-（2-メチル-ベンゾ）-1-インデニル）

（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレン）1.73 g（3.2 ミリモル）を入れた後、氷冷下で n-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.67 ミリモル/ml）3.8 ml を 10 分間で滴下し、室温で 1 時間、還流下で 30 分間さらに反応を継続した。得られた暗黄色スラリー溶液を -60℃ に冷却し、四塩化ジルコニウム 0.75 g（3.2 ミリモル）を少量ずつ入れた。温度を自然に室温まで昇温し、室温でさらに 12 時間攪拌した。

【0231】生成した固体をガラスフィルターで濾過した。得られた固体にジエチルエーテル 10 ml を加え洗浄した後、減圧下で濾過した。得られた固体を塩化メチレン 40 ml で洗浄後、ガラスフィルターで濾過し、塩化メチレン溶液を濃縮することにより析出した固体をガラスフィルターで分離して目的物〔ジメチルシリレン（2,7-ジメチル-4,5-（2-メチル-ベンゾ）-1-インデニル）（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド〕0.94 g をオレンジ色の粉末として得た。

【0232】得られた化合物の NMR スペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR（δ 値、CDCl<sub>3</sub>、90 MHz）  
0.69（s、9H）、1.36（s、9H）、1.56（s、3H）、1.69（s、3H）、2.24（s、3H）、2.47（s、3H）、2.57（s、3H）、6.71~8.40（m、11H）

【0233】

【製造例 5】

〔ジメチルシリレン（2-*n*-プロピル-4-（9-フェナントリル）-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成〕

ジメチル（9-フルオレニル）シランクロリドの合成

1 リットルの四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、十分に窒素置換して乾燥させた。これに、フルオレン（5.00 g、30 mmol）、脱水エーテル（100 ml）を入れ、-10℃で攪拌下、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液（30 mmol）を 30 分間かけ

て滴下した。滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温し、室温で 4 時間攪拌した。反応液は黄色スラリーとなった。これを -10℃で攪拌下のジクロロジメチルシラン（18.24 ml、150 mmol）/脱水エーテル（100 ml）溶液に 1 時間かけて滴下し、自然昇温の後、終夜攪拌を行った。溶液をガラスフィルター（G-5）で加圧濾過して、リチウムクロライドを除去し、濾液内の溶媒と未反応のジクロロジメチルシランを減圧除去し、脱水ヘキサン（100 ml）でリスラリーしてガラスフィルター（G-5）で加圧濾過し、白色粉末（3.30 g、収率 43%）を得た。

【0234】得られた化合物の NMR スペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>）；7.2~8.0（m、8H）、4.1（s、1H）、0.15（s、6H）  
ジメチル（2-*n*-プロピル-4-（9-フェナントリル）-1-インデニル）（9-フルオレニル）シランの合成

200 ml の四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、十分に窒素置換して乾燥させた。これに 2-*n*-プロピル-4-（9-フェナントリル）インデン（1.60 g、4.78 mmol）、脱水エーテル（20 ml）を入れ、-40℃で攪拌下、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液（5.02 mmol）を滴下した。滴下後、これをゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で 7 時間攪拌後すると白色スラリーが黄色スラリー、褐色スラリーと変化した後黄色スラリーとなった。脱水エーテル（30 ml）を添加し、0℃で攪拌下、上記で合成したジメチル（9-フルオレニル）シランクロリド（1.24 g、5.02 mmol）を添加し、室温で終夜攪拌した。反応液は黄色スラリーとなった。その後、*N*-メチル-2-ピロリドン（0.1 g）を添加し、更に 3 時間攪拌を行うとオレンジ溶液に変化した。これをエーテル（100 ml）、飽和塩化アンモニウム水溶液（100 ml）を加え分液漏斗に移して有機層を分離し、飽和塩化アンモニウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を除去し（黄色オイル）、カラムクロマトグラフィー（溶媒：ヘキサン）で精製し、これにより白色オイルを得た。これを真空ポンプで減圧すると、発泡固化し、白色粉末（2.02 g、収率 76%）を得た。

【0235】得られた化合物の NMR スペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、90 MHz）；7.0~9.0（m、20H）、6.2（d、1H）、4.3（d、1H）、3.9（br、1H）、2.1~2.5（t、2H）、1.0~1.6（br、2H）、0.6~1.0（t、3H）、-0.2~-0.4（d、6H）  
ジメチルシリレン（2-*n*-プロピル-4-（9-フェナントリル）-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成

50 ml のシュレンク瓶に滴下漏斗を備え、充分に窒素置換して乾燥させた。これに上記で合成したジメチル

(2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル) (9-フルオレニル) シラン (0.80 g, 1.44 mmol)、脱水エーテル (20 ml) を入れ、-78℃で攪拌下、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (3.02 mmol) を滴下した。滴下後、これをゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で8時間攪拌すると黄色溶液が山吹色スラリーを経て褐色スラリーとなった。これを再度-78℃で攪拌下、四塩化ジルコニウム (0.335 g, 1.44 mmol) を添加し、滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で終夜攪拌すると赤色スラリーとなった。ガラスフィルター (G-5) で加圧濾過し、エーテルを取り除き、濾物を素早く、脱水ジクロロメタンで洗浄した (濾物はリチウムクロライド)。これによって得られた濾液の溶媒を除去し、脱水ヘキサン (25 ml) でリスラリーしてガラスフィルター (G-5) で濾過し、目的のメタロセンを赤色パウダー (397 mg, 収率39%) として得た。

【0236】

【製造例6】

[エチレン (9-フルオレニル) (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライドの合成] 還流管、温度計、滴下漏斗を備えた200 ml 四つ口フラスコに、2-メチルインデン (4.5 g, 34.6 mmol)、脱水エーテル (50 ml) を入れ、-78℃でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.61 mol / リットル、23.7 ml, 38.1 mmol) を1時間かけて滴下し、その後6時間かけて室温まで自然昇温した。反応物は黄橙色スラリーになった。

【0237】次に、還流管、温度計、滴下漏斗を備えた500 ml 四つ口フラスコに、1,2-ジプロモエタン (32.5 g, 0.173 mol)、脱水エーテル (100 ml) を入れ、上記反応物全量を0℃で1時間かけてピペットで添加し、その後室温で15時間攪拌した。得られた黄色透明溶液を水300 ml にあけてエーテル層を分離し、水層をエーテル抽出 (100 ml × 3) して有機層を合わせ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた黄褐色オイルをカラムクロマトグラフィー (シリカゲル300 g、ヘキサン展開) で精製し、黄白色透明液体の目的物 [3-(2-プロモエチル)-2-メチルインデン] を6.25 g 得た (収率76%)。

【0238】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz)

1.8~2.6 (m, 2H)、1.93 (s, 3H)、  
2.8~3.2 (m, 2H)、3.3 (br, 1H)、  
6.32 (s, 1H)、6.6~7.4 (m, 4H)。

【0239】還流管、温度計、滴下漏斗を備えた300 ml 四つ口フラスコに、フルオレン (2.11 g, 1

2.7 mmol)、脱水エーテル (60 ml) を入れ、0℃でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.61 mol / リットル、8.7 ml, 14.0 mmol) を1時間かけて滴下し、その後2時間還流した。反応物は暗赤色透明になった。これを-78℃に冷却し (黄色スラリー)、3-(2-プロモエチル)-2-メチルインデン (3 g, 12.7 mmol) を脱水エーテル (20 ml) に溶かしたものを1時間かけて滴下し、その後、室温まで自然昇温して15時間攪拌した。反応物は次第に黄色スラリーとなった。

【0240】この反応物を飽和塩化アンモニウム水溶液 (300 ml) にあけてエーテル層を分離し、水層をエーテル抽出 (100 ml × 3) して有機層を合わせ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた白黄色パウダーをヘキサン (200 ml) でリスラリーして濾過し、白色パウダーの目的物 [1-(9-フルオレニル)-2-(2-メチル-1-インデニル) エタン] を2.50 g 得た (収率61%)。

【0241】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz)

1.3~1.9 (m, 4H)、1.92 (s, 3H)、  
3.12 (br, 1H)、3.88 (br, 1H)、  
6.48 (s, 1H)、7.0~7.9 (m, 12H)。

【0242】還流管、温度計、滴下漏斗を備えた300 ml 四つ口フラスコに、1-(9-フルオレニル)-2-(2-メチル-1-インデニル) エタン (1.0 g, 3.10 mmol)、脱水エーテル (100 ml) を入れ、-78℃でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.61 mol / リットル、4.04 ml, 6.51 mmol) を30分かけて滴下し、その後5時間かけて0℃まで自然昇温し、0℃で3時間攪拌した。反応物は黄色スラリーとなった。

【0243】次にこの反応物を-78℃に冷却し、四塩化ジルコニウム (0.760 g, 3.26 mmol) を15分かけて添加した。その後、室温まで自然昇温し、12時間攪拌した。得られた反応物 (橙黄色スラリー) をガラスフィルター (G-5) で濾過し、濾物を脱水エーテル (100 ml) で洗浄した。フィルター上に残った橙色固体を脱水ジクロロメタン (300 ml) で洗浄、濾過し、濾液の溶媒を留去すると赤橙色固体 (1.20 g) が得られた。この固体を脱水ジクロロメタン (100 ml) で洗浄して濾過すると、赤橙色パウダーの目的物 [エチレン (9-フルオレニル) (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド] が0.650 g 得られた (収率43%)。

【0244】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz)

2. 20 (s, 3H)、3. 8~4. 4 (m, 4H)、  
6. 24 (s, 1H)、6. 9~8. 0 (m, 12  
H)。

【0245】

【製造例7】

【ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドの合成】内容積が100mlの反応器に、ジエチルエーテル20ml、フルオレン3. 3g (20ミリモル) を装入した後、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1. 61ミリモル/ml) 12. 4mlを10分間で滴下し、室温でさらに10時間攪拌して混合液Iを得た。

【0246】内容積が200mlの反応器にジエチルエーテル40ml、ジメチルジクロルシラン41. 2g (320ミリモル) を入れた後、氷冷下で前記混合液Iを1時間で滴下し、室温でさらに1時間攪拌した。ジエチルエーテルとジメチルジクロルシランを減圧下で留去した後、塩化メチレン100mlを加え攪拌し、ガラスフィルターを用いて固体を除去した。得られた塩化メチレン溶液から、塩化メチレンを減圧下で留去した後、真空ポンプで減圧しさらに溶媒を留去することによりオレンジ色のオイル5. 0gを得た。

【0247】内容積が100mlの反応器にジエチルエーテル40ml、2-メチルインデン2. 18g (16. 8ミリモル) を入れた後、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1. 61ミリモル/ml) 10. 4mlを10分間で滴下し、室温でさらに13時間攪拌して混合液Jを得た。

【0248】内容積が200mlの反応器に上記反応で得たオレンジ色のオイル5. 0gのジエチルエーテル溶液40mlを入れた後、氷冷下で前記混合液Jを1. 5時間で滴下し、室温でさらに1日攪拌した。得られた反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液中に注ぎ、エーテル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテル層を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液; n-ヘキサン) で分離精製することにより、目的物 [ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (2-メチル-1-インデン)] 2. 65g (収率; 45%) を白色粉末として得た。

【0249】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90MHz)

—4. 3 (d, 6H)、2. 2 (s, 3H)、3. 7 (s, 1H)、4. 2 (s, 1H)、6. 7 (s, 1H)、7. 0~8. 0 (m, 12H)。

【0250】内容積が100mlの反応器に、ジエチルエーテル50ml、上記で得たジメチルシリレン (9-フルオレニル) (2-メチル-1-インデン) 1. 35g (3. 8ミリモル) を入れた後、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1. 60ミリモル/ml) 4. 8

mlを10分間で滴下し、室温で1時間、還流下で2時間さらに反応を継続した。得られた黄色スラリー溶液を-60℃に冷却し、四塩化ジルコニウム0. 90g

(3. 8ミリモル) を少量ずつ入れた。温度を自然に室温まで昇温し、室温でさらに12時間攪拌した。

【0251】さらに1時間エーテルで還流させた後、生成した固体をガラスフィルターで濾過した。得られた固体をジエチルエーテル30mlで洗浄した後、ジエチルエーテル溶液を減圧下で濾過した。得られた固体をn-ヘキサン100mlで洗浄した後、ガラスフィルターで濾過することにより目的物 [ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド] 1. 58gをレンガ色の粉末として得た。

【0252】

【製造例8】

【ジフェニルシリレン (9-フルオレニル) (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドの合成】内容積が100mlの反応器に、ジエチルエーテル30ml、フルオレン3. 3g (20ミリモル) を装入した後、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1. 61ミリモル/ml) 12. 4mlを10分間で滴下し、室温でさらに10時間攪拌した。得られた反応溶液を減圧下で濃縮、固化させ真空ポンプで減圧し乾燥することにより、黄色のリチウム塩を得た。

【0253】内容積が200mlの反応器にn-ヘキサン150ml、ジフェニルジクロルシラン6. 6g (26ミリモル) を入れ、氷冷下で前記リチウム塩を添加し、温度を室温まで昇温した後、12時間さらに攪拌を続けた。生成した固体はガラスフィルターを用いて除去し、得られた濾液を濃縮した。析出した固体をガラスフィルターで濾過することにより目的物 [9-(クロルジフェニルシリル) フルオレン] 4. 51g (収率; 59%) を白色粉末として得た。

【0254】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90MHz)

4. 58 (s, 1H)、7. 0~7. 90 (m, 18H)。

【0255】内容積が100mlの反応器にジエチルエーテル40ml、2-メチルインデン1. 53g (11. 8ミリモル) を入れた後、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1. 61ミリモル/ml) 7. 3mlを10分間で滴下し、室温でさらに10時間攪拌して混合液Kを得た。

【0256】内容積が200mlの反応器にジエチルエーテル50ml、9-(クロルジフェニルシリル) フルオレン4. 51g (11. 8ミリモル)、チオシアン酸銅144mg (1. 2ミリモル) を入れた後、氷冷下で前記混合液Kを1時間で滴下し、室温でさらに15時間反応した。反応終了後、析出した固体をガラスフィルター

で除去した。得られた濾液は、濃縮固化し、ジエチルエーテル 30 ml でスラリー洗浄することにより、目的物〔ジフェニルシリレン (9-フルオレニル) (2-メチル-1-インデン)〕 2.10 g (収率; 37%) を白色粉末として得た。

【0257】得られた化合物の NMR スペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz)

1.98 (s, 3H), 4.42 (s, 1H), 4.96 (s, 1H), 6.20 (s, 1H), 6.60~8.40 (m, 22H)。

【0258】内容積が 100 ml の反応器に、ジエチルエーテル 50 ml、上記で得たジフェニルシリレン (9-フルオレニル) (2-メチル-1-インデン) 1.50 g

(3.15 ミリモル) を入れた後、氷冷下で n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.60 ミリモル/ml) 3.9 ml を 10 分間で滴下し、室温で 1 時間、還流下で 2 時間さらに反応を継続した。得られた黄色スラリー溶液を -60°C に冷却し、四塩化ジルコニウム 0.73 g

(3.15 ミリモル) を少量ずつ入れた。温度を自然に室温まで昇温し、室温でさらに 12 時間攪拌した。

【0259】さらに 1 時間エーテルで還流させた後、生成した固体をガラスフィルターで濾過した。得られた固体をジエチルエーテル 30 ml で洗浄した後、ジエチルエーテル溶液を減圧下で濾過した。得られた固体を n-ヘキサン 100 ml で洗浄した後、ガラスフィルターで濾過することにより目的物〔ジフェニルシリレン (9-フルオレニル) (2-メチル-1-インデン)〕 ジルコニウムジクロリド〕 1.80 g をオレンジ色の粉末として得た。

【0260】得られた化合物の NMR スペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz)

2.12 (s, 3H), 6.70~8.40 (m, 13H)。

【0261】

【製造例 9】

〔エチレン (9-フルオレニル) (1-インデニル) ジルコニウムジクロリドの合成〕 還流管、温度計、滴下漏斗を備えた 300 ml 四つ口フラスコに、インデン (10 g, 86.1 mmol)、脱水エーテル (100 ml) を入れ、-78°C で n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.61 mol/リットル, 59 ml, 94.7 mmol) を 30 分かけて滴下し、その後 3 時間かけて室温まで自然昇温した。反応物はオレンジ色透明になった。

【0262】次に、還流管、温度計、滴下漏斗を備えた 1 リットル四つ口フラスコに、1,2-ジブロモエタン (81 g, 0.431 mol)、脱水エーテル (150 ml) を入れ、上記反応物全量を 0°C で 2 時間かけて滴下し、その後室温で 15 時間攪拌した。得られた黄色透明溶液を水 300 ml にあけてエーテル層を分離し、水層

をエーテル抽出 (100 ml  $\times$  3) して有機層を合わせ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた黄褐色オイルをカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 500 g、ヘキサン展開) で精製し、薄緑黄色透明液体の目的物 [3- (2-ブロモエチル) インデン] を 16.36 g 得た (収率 85%)。

【0263】得られた化合物の NMR スペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz)

1.8~2.6 (m, 2H), 3.40 (t,  $J=1.9$  Hz, 2H), 3.5~3.8 (m, 1H), 6.48 (d,  $J=1.6$  Hz, 1H), 6.83 (d,  $J=1.6$  Hz, 1H), 7.1~7.6 (m, 4H)。

【0264】還流管、温度計、滴下漏斗を備えた 300 ml 四つ口フラスコに、フルオレン (3.72 g, 22.4 mmol)、脱水エーテル (100 ml) を入れ、0°C で n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.61 mol/リットル, 15.3 ml, 24.6 mmol) を 1 時間かけて滴下し、その後 2 時間還流した。反応物は暗赤色透明になった。これを -78°C に冷却し (黄色スラリー)、3- (2-ブロモエチル) インデン (5 g, 22.4 mmol) を脱水エーテル (50 ml) に溶かしたものを 1 時間かけて滴下し、その後、室温まで自然昇温して 15 時間攪拌した。反応物は次第に橙黄色透明均一溶液になった。これを飽和塩化アンモニウム水溶液

(200 ml) にあけてエーテル層を分離し、水層をエーテル抽出 (100 ml  $\times$  3) して有機層を合わせ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた白黄色セミソリッドをカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 400 g、ヘキサン展開) で精製し、白色パウダーの目的物 [1- (9-フルオレニル) -2- (1-インデニル) エチレン] を 3.42 g 得た (収率 49%)。

【0265】得られた化合物の NMR スペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz)

1.1~2.6 (m, 4H), 3.35 (br, 1H), 3.97 (br, 1H), 6.48 (d,  $J=1.6$  Hz, 1H), 6.83 (d,  $J=1.6$  Hz, 1H), 7.1~8.0 (m, 12H)

FD-MS

308 ( $\text{M}^+$ )

還流管、温度計、滴下漏斗を備えた 100 ml 四つ口フラスコに、1- (9-フルオレニル) -2- (1-インデニル) エチレン (1.0 g, 3.24 mmol)、脱水エーテル (50 ml) を入れ、-78°C で n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.61 mol/リットル, 4.2 ml, 6.80 mmol) を 1 時間かけて滴下し、その後 5 時間かけて自然昇温し、さらに 1 時間還流した。反応物は橙黄色スラリーとなった。

【0266】次にこの反応物を -78°C に冷却し、四塩

化ジルコニウム (0.792 g, 3.40 mmol) を15分かけて添加した。その後、室温まで自然昇温し、12時間攪拌した。得られた反応物 (橙黄色スラリー) をガラスフィルター (G-5) で濾過し、濾物を脱水エーテル (50 ml) で洗浄した。フィルター上に残った橙色固体を脱水ジクロロメタン (150 ml) で洗浄、濾過し、濾液の溶媒を留去すると赤橙色固体 (1.29 g) が得られた。この固体を脱水ヘキサン (100 ml) でリスラリーして濾過すると、赤橙色パウダーの目的物 [エチレン (9-フルオレニル) (1-インデニル) ジルコニウムジクロライド] が0.924 g 得られた (収率61%)。

【0267】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz)

3.7~4.4 (m, 4H)、6.20 (d, J=0.8 Hz, 1H)、6.35 (d, J=0.8 Hz, 1H)、6.9~8.1 (m, 12H)。

【0268】

【製造例10】

[ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライドの合成] 還流管、温度計、滴下漏斗を備えた100 mlの四つ口フラスコを十分に窒素置換して乾燥させた。これに特開平6-100579号公報に記載された方法で製造した2-メチル-4-フェニルインデン (1.50 g, 7.27 mmol)、脱水したジエチルエーテル (40 ml) を入れ、-78℃で攪拌下、n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液 (7.63 mmol) を滴下した。滴下後、この溶液をゆっくりと室温まで自然昇温し、次に室温で一晩攪拌したところ、スラリー濃度が高くなり、攪拌不能になった。ここで脱水したジエチルエーテル (10 ml) を添加し、次に0℃で攪拌下、製造例6で合成したジメチルシリルフルオレニルモノクロリド 1.88 g (7.27 mmol) を添加し、室温で12時間攪拌すると黄色スラリーが得られた。この黄色スラリーにジエチルエーテル (100 ml)、飽和塩化アンモニウム水溶液 (100 ml) を加え、分液漏斗に移して有機相を分離し、飽和塩化アンモニウム水溶液、水、飽和食塩水の順に有機相を洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を除去し、カラムクロマグラフィー (溶媒: n-ヘキサン) で精製し、淡黄色の粉末 1.75 g (収率: 56%) を得た。

【0269】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz)

-0.35 (d, 6H)、2.2 (s, 3H)、3.8 (t, 1H)、4.2 (s, 1H)、6.8 (s, 2H)、6.9~7.9 (m, 16H)。

【0270】滴下漏斗を備えた50 mlの反応器を充分

に窒素置換して乾燥させた。これに上記で合成したジメチルシリレン (9-フルオレニル) (2-メチル-4-フェニル-1-インデン) (0.80 g, 1.87 mmol)、脱水ジエチルエーテル (20 ml) を入れ、-78℃でn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液 (3.93 mmol) を滴下した。滴下後、この溶液をゆっくり室温まで自然昇温した。次に、室温で12時間攪拌した後、0℃で攪拌下、四塩化ジルコニウム (0.435 g, 1.87 mmol) を滴下し、滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温した。次に、室温で8時間攪拌した後、得られた赤色スラリーをガラスフィルターで濾過し、得られた固体を素早く乾燥ジクロロメタンで洗浄した。得られた濾液の溶媒を除去し、脱水ヘキサン40 mlでリスラリーした後、ガラスフィルターで濾過し、目的の化合物 560 mg を赤色パウダーとして得た (収率: 51%)。

【0271】

【製造例11】

[エチレン (2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル) (2-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライドの合成]

2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレンの合成

還流管、温度計、滴下漏斗を備えた100 ml四つ口フラスコに、フルオレン (3.4 g, 20.5 mmol)、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール (4.4 g, 20.0 mmol)、ニトロメタン (30 ml) を入れ、水浴中 (10℃) で攪拌下、無水塩化アルミニウム (4 g) をニトロメタン (6 ml) に溶かしたものを滴下した (滴下時間1時間、反応液は次第に紫色ヘテロ状になった)。3時間攪拌の後、反応液を300 mlの水に入れて、分液漏斗に移し、有機層を分離した後に水層をエーテル (200 ml×3) で抽出して有機層を合わせた。エバポレーター、さらに、オイルポンプでエーテルとニトロメタンを完全に留去し、残渣をエーテル (200 ml) に溶解し、10%水酸化ナトリウム水溶液 (150 ml×3) で洗浄の後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、得られた白黄色パウダーをメタノールで再結晶し、白黄色針状結晶の目的物 (3.5 g、収率63%) を得た。

【0272】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz) ; 1.38

(s, 18H)、3.86 (s, 2H)、7.2~7.8 (m, 6H)

3-(2-ブロモエチル)-2-メチルインデンの合成

還流管、温度計、滴下漏斗を備えた200 ml四つ口フラスコに、2-メチルインデン (4.5 g, 34.6 mmol)、脱水エーテル (50 ml) を入れ、-78℃でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.61 mol/リットル、23.7 ml、38.1 mmol) を1時間かけて滴下し、その後6時間かけて室温まで自然昇温した。反応物は黄橙色スラリーになった。

【0273】次に、還流管、温度計、滴下漏斗を備えた500ml四つ口フラスコに、1,2-ジブロモエタン(32.5g、0.173mol)、脱水エーテル(100ml)を入れ、上で作ったアニオンのスラリー全量を0℃で1時間かけて添加し、その後室温で15時間撹拌した。得られた黄色透明溶液を水300mlに移し入れ、エーテル層を分離し、水層をエーテル抽出(100ml×3)して有機層を合わせ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた黄褐色オイルをカラムクロマトグラフィー(溶媒:ヘキサン)で精製し、黄白色透明液体の目的物(6.25g、収率76%)を得た。

【0274】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 90MHz): 1.8~2.6(m, 2H)、1.93(s, 3H)、2.8~3.2(m, 2H)、3.3(br, 1H)、6.32(s, 1H)、6.6~7.4(m, 4H)

1-(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)-2-(2-メチル-1-インデニル)エチレンの合成

還流管、温度計、滴下漏斗を備えた100ml四つ口フラスコに、2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレン(1.18g、4.22mmol)、脱水エーテル(30ml)を入れ、0℃で*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.67mol/リットル、2.8ml、4.64mmol)を1時間かけて滴下し、その後室温で7時間撹拌した。反応物は赤橙色透明になった。これを-78℃に冷却し(黄橙色スラリー)、3-(2-ブロモエチル)-2-メチルインデン(1g、4.22mmol)を脱水エーテル(10ml)に溶かしたものを30分間かけて滴下し、その後、室温まで自然昇温して15時間撹拌した。反応物は次第に黄色スラリーであった。これを飽和塩化アンモニウム水溶液(200ml)に移し入れ、エーテル層を分離し、水層をエーテル抽出(100ml×2)して有機層を合わせ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を留去し、得られた白黄色パウダーをヘキサン(100ml)でリスラリーして濾過し、白色パウダーの目的物(1.70g、収率93%)を得た。

【0275】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 90MHz): 1.3~1.9(m, 4H)、1.40(s, 18H)、1.91(br, 3H)、3.08(br, 1H)、3.85(br, 1H)、6.48(br, 1H)、7.0~7.9(m, 10H)

エチレン(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドの合成

還流管、温度計、滴下漏斗を備えた300ml四つ口フラスコに、1-(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)-2-(2-メチル-1-インデニル)エチレン(0.5g、1.

15mmol)、脱水エーテル(50ml)を入れ、-78℃で*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.67mol/リットル、1.45ml、2.42mmol)を30分かけて滴下し、その後15時間かけて室温まで自然昇温した。反応物は黄橙色スラリーとなった。

【0276】次にこの反応物を-78℃に冷却し、四塩化ジルコニウム(0.282g、1.21mmol)を15分かけて添加した。その後、室温まで自然昇温し、12時間撹拌した。得られた反応物(黄橙色スラリー)をガラスフィルター(G-5)で加圧濾過し、濾物を脱水エーテル(20ml×2)で洗浄した。濾液の溶媒をオイルポンプで留去すると赤橙色固体が得られ、この固体を脱水ヘキサン(10ml×2)で洗浄すると、赤橙色パウダーの目的物(0.300g、収率44%)が得られた。

【0277】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 90MHz): 1.2~1.4(m, 18H)、2.20(s, 3H)、3.6~4.2(m, 4H)、6.10(s, 1H)、6.8~7.8(m, 10H)

【0278】

【製造例12】

[ジメチルシリレン(3-メチル-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成]

ジメチル(9-フルオレニル)シランクロリドの合成  
1リットルの四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、充分に窒素置換して乾燥させた。これに、フルオレン(5.00g、30mmol)、脱水エーテル(100ml)を入れ、-10℃で撹拌下、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液(30mmol)を30分間かけて滴下した。滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温し、室温で4時間撹拌した。反応液は黄色スラリーとなった。これを-10℃で撹拌下のジクロロジメチルシラン(18.24ml、150mmol)/脱水エーテル(100ml)溶液に1時間かけて滴下し、自然昇温の後、終夜撹拌を行った。溶液をガラスフィルター(G-5)で加圧濾過して、リチウムクロライドを除去し、濾液内の溶媒と未反応のジクロロジメチルシランを減圧除去し、脱水ヘキサン(100ml)でリスラリーしてガラスフィルター(G-5)で加圧濾過し、白色粉末(3.30g、収率4.3%)を得た。

【0279】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 7.2~8.0(m, 8H)、4.1(s, 1H)、0.15(s, 6H)

ジメチル(1-インデニル)(9-フルオレニル)シランの合成

200mlの四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、充分に窒素置換して乾燥させた。これにイン

デン (3.00 g、25.8 mmol)、脱水エーテル (40 ml) を入れ、0℃で攪拌下、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (25.8 mmol) を滴下した。滴下後、これをゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で2時間攪拌した。反応液はオレンジ溶液となった。再度0℃で攪拌下、上記で合成したジメチル (9-フルオレニル) シランクロライド (6.69 g、25.8 mmol) を添加し、滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で2時間攪拌すると黄色スラリーとなった。これにエーテル (100 ml)、飽和塩化アンモニウム水溶液 (100 ml) を加え分液漏斗に移して有機層を分離し、水層をエーテル (100 ml × 3) で抽出して有機層を合わせ、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー (溶媒: ヘキサン) で精製し、白色粉末 (4.70 g、収率 54%) で得た。

【0280】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ; 7.2~8.0 (m, 12H)、6.9 (m, 1H)、6.3 (dd, 1H)、4.1 (s, 1H)、3.6 (t, 1H)、-0.2 (s, 3H)、-0.4 (s, 3H)

ジメチル (3-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) シランの合成

200 ml の四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、充分に窒素置換して乾燥させた。これに上記で合成したジメチル (1-インデニル) (9-フルオレニル) シラン (2.00 g、5.91 mmol)、脱水エーテル (50 ml) を入れ、-40℃で攪拌下、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (6.21 mmol) を滴下した。滴下後、これをゆっくりと室温まで自然昇温した。終夜時間攪拌すると黄色溶液となった。これを再度-40℃で攪拌下、ヨウ化メチル (3.78 g、26.6 mmol) を添加し、滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で一日攪拌した。反応液はオレンジ溶液となった。エーテル (100 ml)、飽和塩化アンモニウム水溶液 (100 ml) を加え分液漏斗に移して有機層を分離し、水、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー (溶媒: ヘキサン) で精製し、2種類の異性体 (1つは無色透明液体、もう1つは黄色液体) (合計 1.85 g、収率 89%) を得た。

【0281】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ; 2種異性体 (A : B = 4 : 1)

異性体A

7.2~8.0 (m, 12H)、6.5 (d, 1H)、4.1 (s, 1H)、3.6 (dd, 1H)、1.2 (d, 3H)、0.1 (d, 6H)、

異性体B

7.2~8.0 (m, 12H)、6.1 (d, 1H)、4.0 (s, 1H)、3.6 (dd, 1H)、2.1 (s, 3H)、-0.3 (d, 6H)

ジメチルシリレン (3-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

50 ml のシュレンク瓶に滴下漏斗を備え、充分に窒素置換して乾燥させた。これに上記で合成したジメチル (3-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) シラン (0.80 g、2.27 mmol)、脱水エーテル (20 ml) を入れ、-78℃で攪拌下、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (4.76 mmol) を滴下した。滴下後、これをゆっくりと室温まで自然昇温した。終夜時間攪拌後すると黄色溶液が赤色溶液となった。再度-78℃で攪拌下、四塩化ジルコニウム (0.53 g、2.27 mmol) を添加し、滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で終夜攪拌した。反応液は赤色スラリーとなった。グラスフィルター (G-5) で加圧濾過し、エーテルを取り除き、濾物を素早く、脱水ジクロロメタンで洗浄した (濾物はリチウムクロライド)。これによって得られた濾液の溶媒を除去し、脱水ヘキサン (25 ml) でリスラリーしてグラスフィルター (G-5) で加圧濾過し、目的のメタロセンを橙色パウダー (330 mg、収率 28%) として得た。

【0282】

【製造例13】

[エチレン (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成]

3- (2-ブロモメチル) -2-メチル-7-フェニルインデンの合成

200 ml の四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、充分に窒素置換して乾燥させた。これに、2-メチル-4-フェニルインデン (2.50 g、12.12 mmol)、脱水エーテル (50 ml) を入れ、0℃で攪拌下、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (12.73 mmol) を30分間かけて滴下した。滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温し、室温で4時間攪拌した。反応液は黄色スラリーであった。これを0℃で攪拌下のジブロモエタン (5.22 ml、60.6 mmol) / 脱水エーテル (20 ml) 溶液に1時間かけて滴下し、自然昇温し、室温で終夜攪拌した。反応液は黄色溶液であった。これをエーテル (100 ml)、飽和塩化アンモニウム水溶液 (100 ml) を加え分液漏斗に移して有機層を分離し、飽和塩化アンモニウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を除去して得られた黄色オイルをカラムクロマトグラフィー (溶媒: ヘキサン) で精製し、これにより淡黄色オイル (3.00 g、収率 79%) を得た。

【0283】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90MHz) ; 2. 0~2. 8 (m, 2H)、2. 1 (s, 3H)、3. 0~3. 8 (m, 2H)、3. 5 (br, 1H)、6. 7 (s, 1H)、7. 1~7. 8 (m, 8H)

1- (9-フルオレニル) -2- (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) エチレンの合成

200mlの四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、充分に窒素置換して乾燥させた。これに、フルオレン (1. 29g, 7. 76mmol)、脱水エーテル (25ml) を入れ、0℃で攪拌下、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (8. 15mmol) を30分間かけて滴下した。滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温し、室温で1. 5時間攪拌した。反応液は褐色スラリーとなった。この後、0℃攪拌下で3- (2-ブロモメチル) -2-メチル-7-フェニルインデン (2. 42g, 7. 73mmol) /脱水エーテル (40ml) 溶液に1時間かけて滴下し、自然昇温し、室温で終夜攪拌すると、赤紫色溶液が暗橙色溶液となった。これをエーテル (100ml)、飽和塩化アンモニウム水溶液 (100ml) を加え分液漏斗に移して有機層を分離し、飽和塩化アンモニウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー (溶媒: ヘキサン) で精製し、これにより橙色オイルを得た。これを真空ポンプで減圧すると、発泡固化し、淡橙色粉末 (1. 10g, 収率36%) を得た。

【0284】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90MHz) ; 1. 3~1. 9 (m, 4H)、1. 91 (br, 3H)、3. 08 (br, 1H)、3. 85 (br, 1H)、6. 48 (br, 1H)、7. 0~7. 9 (m, 10H)

エチレン (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

50mlのシュレンク瓶に滴下漏斗を備え、充分に窒素置換して乾燥させた。これに上記で合成した1- (9-フルオレニル) -2- (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) エチレン (0. 50g, 1. 25mmol)、脱水エーテル (20ml) を入れ、-78℃で攪拌下、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2. 63mmol) を滴下した。滴下後、これをゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で終夜攪拌すると、黄褐色溶液が褐色溶液と変化し暗褐色スラリーを経て茶褐色スラリーとなった。再度-78℃で攪拌下、四塩化ジルコニウム (0. 307g, 1. 31mmol) を添加し、滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で終夜攪拌すると黄土色スラリーが橙色スラリーとなった。ガラスフィルター (G-5) で加圧濾過し、エーテルを取り除き、濾物を素早く、脱水ジクロロメタンで洗浄した (濾物はリチウムクロライド)。これによって得られた濾液の溶媒を除去し、脱水ヘキサン (30ml) でリスラリーしてグラス

フィルター (G-5) で濾過し、目的のメタロセンを赤褐色パウダー (320mg, 収率46%) として得た。

【0285】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90MHz) ; 2. 20 (s, 3H)、3. 6~4. 2 (m, 4H)、6. 10 (s, 1H)、6. 8~8. 0 (m, 16H)

【0286】

【製造例14】

[ジメチルシリレン (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成]

ジメチル (9-フルオレニル) シランクロリドの合成

1リットルの四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、充分に窒素置換して乾燥させた。これに、フルオレン (5. 00g, 30mmol)、脱水エーテル (100ml) を入れ、-10℃で攪拌下、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (30mmol) を30分間かけて滴下した。滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温し、室温で4時間攪拌した。反応液は黄色スラリーとなった。これを-10℃で攪拌下のジクロロジメチルシラン (18. 24ml, 150mmol) /脱水エーテル (100ml) 溶液に1時間かけて滴下し、自然昇温の後、終夜攪拌を行った。溶液をガラスフィルター (G-5) で加圧濾過して、リチウムクロライドを除去し、濾液内の溶媒と未反応のジクロロジメチルシランを減圧除去し、脱水ヘキサン (100ml) でリスラリーして、ガラスフィルター (G-5) で加圧濾過し、白色粉末 (3. 30g, 収率43%) を得た。

【0287】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ; 7. 2~8. 0 (m, 8H)、4. 1 (s, 1H)、0. 15 (s, 6H)

ジメチル (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル) (9-フルオレニル) シランの合成

100mlの四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、充分に窒素置換して乾燥させた。これに2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデン (1. 50g, 8. 06mmol)、脱水エーテル (25ml) を入れ、-78℃で攪拌下、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (8. 46mmol) を滴下した。滴下後、これをゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で一晩攪拌すると無色溶液が白色スラリーとなり明黄色スラリーを経て黄色スラリーとなった。この反応液を0℃で攪拌下、上記で合成したジメチル (9-フルオレニル) シランクロライド (2. 06g, 8. 06mmol) を添加し、室温で1. 5時間攪拌した。これをエーテル (100ml)、飽和塩化アンモニウム水溶液 (100ml) を加え分液漏斗に移して有機層を分離し、飽和塩化アンモニウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで

乾燥させた。溶媒を除去して得た黄色オイルをカラムクロマトグラフィー（溶媒：ヘキサン）で精製し、黄色オイル（1.50g、収率46%）を得た。

【0288】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90MHz) ; 6.6~8.0 (m, 11H)、4.2 (s, 1H)、3.7 (s, 1H)、2.65~3.05 (m, 1H)、2.45 (s, 3H)、2.25 (s, 3H)、1.1~1.3 (d, 6H)、-0.35 (d, 6H)

ジメチルシリレン（2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成

50mlのシュレンク瓶に滴下漏斗を備え、十分に窒素置換して乾燥させた。これに上記で合成したジメチル（2-メチル-4-*i*-プロピル-7-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）シラン（0.80g、1.96mmol）、脱水エーテル（20ml）を入れ、-78℃で攪拌下、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液（4.11mmol）を滴下した。滴下後、これをゆっくりと室温まで自然昇温した。終夜時間攪拌するとレモン黄色溶液が山吹色溶液を経て赤褐色溶液となった。-78℃で攪拌下、四塩化ジルコニウム（0.456g、1.96mmol）を添加し、添加後、ゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で8時間攪拌した。反応液は赤色スラリーとなった。ガラスフィルター（G-5）で加圧濾過し、エーテルを取り除き、濾物を素早く、脱水ジクロロメタンで洗浄した（濾物はリチウムクロライド）。これによって得られた濾液の溶媒を除去し、脱水ヘキサン（30ml）でリスラリーしてガラスフィルター（G-4）で濾過し、目的のメタロセンを赤色パウダー（50mg、収率4%）として得た。

【0289】

【製造例15】

〔ジメチルシリレン（2,3-ジメチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成〕

ジメチル（9-フルオレニル）シランクロリドの合成

1リットルの四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、十分に窒素置換して乾燥させた。これに、フルオレン（5.00g、30mmol）、脱水エーテル（100ml）を入れ、-10℃で攪拌下、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液（30mmol）を30分間かけて滴下した。滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温し、室温で4時間攪拌した。反応液は黄色スラリーとなった。これを-10℃で攪拌下のジクロロジメチルシラン（18.24ml、150mmol）／脱水エーテル（100ml）溶液に1時間かけて滴下し、自然昇温の後、終夜攪拌を行った。溶液をガラスフィルター（G-5）で加圧濾過して、リチウムクロライドを除去し、濾液内の溶媒と未反応のジクロロジメチルシランを減圧除

去し、脱水ヘキサン（100ml）でリスラリーして、ガラスフィルター（G-5）で加圧濾過し、白色粉末（3.30g、収率43%）を得た。

【0290】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ; 7.2~8.0 (m, 8H)、4.1 (s, 1H)、0.15 (s, 6H)

1,2-ジメチルインデンの合成

200mlの四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、十分に窒素置換して乾燥させた。これにメチルマグネシウムブロミド（3.0mol／リットルエーテル溶液）（16.9ml、50.7mmol）、脱水エーテル（50ml）を入れ、室温で攪拌下、2-メチル-1-インダノン（3.70g、25.3mmol）／脱水エーテル（20ml）を滴下した。滴下後、室温で2時間攪拌後、氷水中に移し入れ、これを分液ロートに移液し、有機層を分離した。水層をエーテル（100ml×3）で抽出して有機層を合わせ、飽和塩化アンモニウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を除去して、1,2-ジメチル-1-ヒドロキシインデンを得た。これをトルエン30mlに溶かし、*p*-トルエンスルホン酸0.1gを添加し、水抜き還流を3時間行った。有機層を分液ロートに移液し、飽和アンモニウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を除去して、カラムクロマトグラフィー（溶媒：ヘキサン）で精製し、薄黄色溶液（2.70g（GC94%）、収率74%）を得た。

【0291】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ; 7.1~7.6 (m, 4H)、3.2 (s, 2H)、2.0 (s, 6H)

ジメチル（2,3-ジメチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）シランの合成

200mlの四つ口フラスコに還流管、温度計、滴下漏斗を備え、十分に窒素置換して乾燥させた。これに上記で合成した1,2-ジメチルインデン（1.60g、11.09mmol）、脱水エーテル（40ml）を入れ、0℃で攪拌下、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液（11.6mmol）を滴下した。滴下後、これをゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で一晩攪拌すると乳白色スラリーとなった。これを0℃で攪拌下、上記で合成したジメチル（9-フルオレニル）シランクロライド（2.72g、10.51mmol）を添加し、室温で2時間攪拌した。反応液は黄色スラリーとなった。これに*N*-メチル-2-ピロリジン（0.1g）を添加し、室温で1.5時間攪拌した。これをエーテル（100ml）、飽和塩化アンモニウム水溶液（100ml）を加え分液漏斗に移して有機層を分離し、飽和塩化アンモニウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシ

ウムで乾燥させた。溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー（溶媒：ヘキサン）で精製し、黄色粉末（1.10g、収率27%）を得た。

【0292】得られた化合物のNMRスペクトルデータを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90MHz) ; 6.7~8.0 (m, 12H)、4.5 (s, 1H)、3.6 (t, 1H)、2.0 (s, 6H)、-0.4 (s, 6H)  
ジメチルシリレン（2,3-ジメチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成  
50mlのシュレンク瓶に滴下漏斗を備え、充分に窒素置換して乾燥させた。これに上記で合成したジメチル（2,3-ジメチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）シラン（0.80g、2.18mmol）、脱水エーテル（15ml）を入れ、-78℃で攪拌下、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液（4.58mmol）を滴下した。滴下後、これをゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で8時間攪拌すると淡黄色溶液が黄色溶液を経て黄色スラリーとなった。再度-78℃で攪拌下、四塩化ジルコニウム（0.509g、2.18mmol）を添加し、滴下後、ゆっくりと室温まで自然昇温した。室温で終夜攪拌すると反応液は赤色スラリーとなった。ガラスフィルター（G-5）で加圧濾過し、エーテルを取り除き、濾物を素早く、脱水ジクロロメタンで洗浄した（濾物はリチウムクロライド）。これによって得られた濾液の溶媒を除去し、脱水ヘキサン（30ml）でリンスラリしてガラスフィルター（G-5）で濾過し、目的のメタロセンを赤色パウダー（427mg、収率37%）として得た。

【0293】

【実施例1】

触媒溶液の調製

充分に窒素置換したガラス製フラスコにジメチルシリレン（2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド（化合物a）を5.8mg加え、そこへメチルアルミノキサン（MAO）のトルエン溶液（A1；1.1mol/リットル）1.57ml、およびトルエン2.76mlを添加することにより触媒溶液を得た。

【0294】重合

充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン600mlおよび1-オクテン150mlを装入し、系内の温度を130℃に昇温した。引続き、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）1ミリモルおよび上記で調製した触媒溶液1.0ml（Zrとして0.002ミリモル）をエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を30kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、140℃で8分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより、重合を停止した後、未反

応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過により回収し、130℃で減圧下に一晚乾燥した。その結果、MFRが0.21g/10分であり、密度が0.898g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-オクテン共重合体を61.3g得た。結果を表1に示す。

【0295】

【実施例2】充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン600mlおよび1-オクテン400mlを装入し、系内の温度を130℃に昇温した。引続き、トリイソブチルアルミニウム1ミリモルおよび上記で調製した触媒溶液1.0ml（Zrとして0.002ミリモル）をエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を30kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、140℃で15分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより、重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過により回収し、130℃で減圧下に一晚乾燥した。その結果、MFRが0.47g/10分であり、密度が0.875g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-オクテン共重合体を75.7g得た。結果を表1に示す。

【0296】

【実施例3】実施例1において、化合物aに代えて、製造例2で合成したジメチルシリレン（2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド（化合物b）を用い、重合時間を30分とした以外は実施例1と同様にしてエチレン・1-オクテン共重合体を製造した。結果を表1に示す。

【0297】

【実施例4】実施例1において、化合物aに代えて、製造例3で合成したジメチルシリレン（2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル）（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド（化合物c）を用い、重合時間を15分とした以外は実施例1と同様にしてエチレン・1-オクテン共重合体を製造した。結果を表1に示す。

【0298】

【実施例5】実施例1において、化合物aに代えて、製造例4で合成したジメチルシリレン（2,7-ジメチル-4,5-（2-メチル-ベンゾ）-1-インデニル）（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド（化合物d）を用い、重合時間を15分とした以外は実施例1と同様にしてエチレン・1-オクテン共重合体を製造した。結果を表1に示す。

【0299】

【実施例6】実施例1において、化合物aに代えて、製

造例5で合成したジメチルシリレン(2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(化合物e)を用い、重合時間を15分とした以外は実施例1と同様にしてエチレン・1-オクテン共重合体を製造した。結果を表1に示す。

## 【0300】

## 【実施例7】

## 触媒溶液の調製

充分に窒素置換したガラス製フラスコにn-ヘキサン5mlを入れ、さらにジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(化合物a)のトルエン溶液1ml(Zrとして0.002ミリモル)およびトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレーートのトルエン溶液1ml(Bとして0.004ミリモル)を加えて触媒溶液を得た。

## 【0301】重合

充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン600mlおよび1-オクテン150mlを装入し、系内の温度を130℃に昇温した。引続き、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)0.5ミリモルおよび上記で調製した触媒溶液をエチレンで

圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を30kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、140℃で30分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより、重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーを濾過により回収し、130℃で減圧下に一晚乾燥した。その結果、MFRが0.51g/10分であり、密度が0.892g/cm<sup>3</sup>であり、Mw/Mnが2.0であるエチレン・1-オクテン共重合体を98.8g得た。

## 【0302】

【比較例1】実施例1において、化合物aに代えて、ジメチルシリレン(1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(化合物x)を用い、重合時間を30分とした以外は実施例1と同様にしてエチレン・1-オクテン共重合体を製造した。その結果、MFRが15.9g/10分であり、密度が0.920g/cm<sup>3</sup>であり、Mw/Mnが2.3であるエチレン・1-オクテン共重合体を17.7g得た。結果を表1に示す。

## 【0303】

## 【表1】

表 1

	成分(A) 種類	量 mmol	MAO mmol	TIBA mmol	1-オクテン ml	ヘキサン ml	圧力 *1	温度 ℃	時間 分	収量 g	MFR g/10分	密度 g/cm <sup>3</sup>	重合 活性 *2	分子量 分布 Mw/Mn
実施例 1	a	0.002	0.4	1.0	150	850	30	140	8	61.3	0.21	0.898	230	2.1
実施例 2	a	0.002	0.4	1.0	400	600	30	140	15	75.7	0.47	0.875	151	2.0
実施例 3	b	0.002	0.4	1.0	150	850	30	140	30	29.1	0.98	0.902	29	2.2
実施例 4	c	0.002	0.4	1.0	150	850	30	140	15	14.0	0.18	0.894	280	2.1
実施例 5	d	0.002	0.4	1.0	150	850	30	140	15	10.9	0.27	0.899	218	2.0
実施例 6	e	0.002	0.4	1.0	150	850	30	140	30	38.2	1.10	0.887	38	2.1
比較例 1	x	0.002	0.4	1.0	150	850	30	140	30	17.7	15.9	0.920	17.7	2.3

\*1: 単位 kg/cm<sup>2</sup>-g

\*2: 単位 kg/mmol-Zr-hr

(a): ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(b): ジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(c): ジメチルシリレン(2,6-ジ-*t*-ブチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(d): ジメチルシリレン(2,7-ジ-*t*-ブチル-4,5-(2-メチル-ベンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(e): ジメチルシリレン(2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(x): ジメチルシリレン(1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

## 【0304】

【実施例8】充分に窒素置換した内容積2リットルのガラス製反応器に精製トルエン400mlを装入し、エチレン(100リットル/時間)を流通させ、毎分800回転で攪拌しながら70℃で10分間保持した。次いで、メチルアルミノキサンがアルミニウム原子換算で0.80ミリグラム原子と、エチレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリ

ドがジルコニウム原子換算で0.0008ミリグラム原子含まれたトルエン溶液4mlを装入した。80℃、常圧で5分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し、重合を停止した。反応後、希塩酸のメタノール溶液400ml中に反応液を投入し、溶媒残渣を除去して、得られたポリマーを1晩減圧乾燥した。得られたエチレン単独重合体は7.53gであった。結果を表2に示す。

## 【0305】

【実施例9】実施例8においてエチレン（9-フルオレニル）（2-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例7で合成したジメチルシリレン（9-フルオレニル）（2-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例8と同様にしてエチレンを重合した。得られたエチレン単独重合体は6.00gであった。結果を表2に示す。

## 【0306】

【実施例10】実施例8においてエチレン（9-フルオレニル）（2-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例8で合成したジフェニルシリレン（9-フルオレニル）（2-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例8と同様にしてエチレンを重合した。得られたエチレン単独重合体は0.7gであった。結果を表2に示す。

## 【0307】

【実施例11】実施例8においてエチレン（9-フルオレニル）（2-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例10で合成したジメチルシリレン（9-フルオレニル）（2-メチル-4-フェニル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例

8と同様にしてエチレンを重合した。得られたエチレン単独重合体は1.38gであった。結果を表2に示す。

## 【0308】

【比較例2】実施例8においてエチレン（9-フルオレニル）（2-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例9で合成したエチレン（9-フルオレニル）（1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例8と同様にしてエチレンを重合した。得られたエチレン単独重合体は0.85gであった。結果を表2に示す。

## 【0309】

【比較例3】実施例8においてエチレン（9-フルオレニル）（2-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、特開平5-345793号公報に記載された方法で合成したジメチルシリレン（9-フルオレニル）（1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例8と同様にしてエチレンを重合した。得られたエチレン単独重合体は0.98gであった。結果を表2に示す。

## 【0310】

## 【表2】

表 2

	遷移金属 化合物	収 量 (g)	重合活性 *1	極限粘度 (dl/g)
実施例 8	(f)	7.53	113	4.98
実施例 9	(g)	6.00	90.0	5.15
実施例 10	(h)	0.70	10.5	7.22
実施例 11	(k)	1.38	20.7	4.83
比較例 2	(i)	0.85	12.8	4.02
比較例 3	(j)	0.98	14.7	3.10

\*1: kg/mol-Zr·hr

(f): エチレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

(g): ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

(h): ジフェニルシリレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

(i): エチレン(9-フルオレニル)(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

(j): ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

(k): ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

## 【0311】

【実施例12】充分に窒素置換したガラス製フラスコにエチレン（9-フルオレニル）（2-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドをジルコニウム原子換算で0.0087ミリグラム原子加え、そこへメチルアルミノキサン（トルエン溶液（A1）：1.1モル/リットル）1.57ml、およびトルエン2.76mlを添加することにより触媒溶液を得た。

【0312】充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン850mlおよび

1-オクテン150mlを装入し、系内の温度を130℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム1ミリモルおよび上記で調製した触媒溶液1.0ml（Zrとして0.002ミリモル）をエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を30kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、140℃で30分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより、重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマー

を析出させた。ポリマーを濾過により回収し、130℃で減圧下に一晚乾燥した。その結果、エチレン・1-オクテン共重合体を17.1g得た。結果を表3に示す。

【0313】

【実施例13】実施例12においてエチレン（2-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例7で合成したジメチルシリレン（2-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例12と同様にしてエチレンと1-オクテンとを重合した。得られたエチレン・1-オクテン共重合体は15.7gであった。結果を表3に示す。

【0314】

【実施例14】実施例12においてエチレン（2-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例8で合成したジフェニルシリレン（2-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例12と同様にしてエチレンと1-オクテンとを重合した。得られたエチレン・1-オクテン共重合体は23.5gであった。結果を表3に示す。

【0315】

【実施例15】実施例12においてエチレン（2-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例10で合成したジメチルシリレン（2-メチル-4-フェニル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例12と同様にしてエチレンと1-オクテンとを重合した。得られたエチレン・1-オクテン共重合体は21.8gであった。結果を表3に示す。

【0316】

【実施例16】実施例12においてエチレン（2-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例11で合成したエチレン（2-メチル-1-インデニル）（2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例12と同様にしてエチレンと1-オクテンとを重合した。得られたエチレン・1-オクテン共重合体は12.2gであった。結果を表3に示す。

【0317】

【実施例17】実施例12においてエチレン（2-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例12で合成したジメチルシリレ

ン（3-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例12と同様にしてエチレンと1-オクテンとを重合した。得られたエチレン・1-オクテン共重合体は26.8gであった。結果を表3に示す。

【0318】

【実施例18】実施例12においてエチレン（2-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例13で合成したエチレン（2-メチル-4-フェニル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例12と同様にしてエチレンと1-オクテンとを重合した。得られたエチレン・1-オクテン共重合体は8.4gであった。結果を表3に示す。

【0319】

【実施例19】実施例12においてエチレン（2-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例14で合成したジメチルシリレン（9-フルオレニル）（2-メチル-4-*i*-プロピル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例12と同様にしてエチレンと1-オクテンとを重合した。得られたエチレン・1-オクテン共重合体は13.1gであった。結果を表3に示す。

【0320】

【実施例20】実施例12においてエチレン（2-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例15で合成したジメチルシリレン（2,3-ジメチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例12と同様にしてエチレンと1-オクテンとを重合した。得られたエチレン・1-オクテン共重合体は27.5gであった。結果を表3に示す。

【0321】

【比較例4】実施例12においてエチレン（2-メチル-1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例9で合成したエチレン（1-インデニル）（9-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例12と同様にしてエチレンを重合した。得られたエチレン・1-オクテン共重合体は17.7gであった。結果を表3に示す。

【0322】

【表3】

表 3

	遷移金属 化合物	収 量 (g)	重合活性 *1	MFR g/10分	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	分子量 分布 Mw/Mn
実施例 12	(f)	17.1	17.1	5.82	0.922	2.0
実施例 13	(g)	15.7	15.7	0.27	0.903	2.1
実施例 14	(h)	23.5	23.5	0.67	0.894	2.1
実施例 15	(k)	21.8	21.8	1.95	0.887	2.0
実施例 16	(l)	12.2	12.2	3.03	0.916	2.0
実施例 17	(m)	26.8	26.8	3.28	0.915	2.1
実施例 18	(n)	8.4	8.4	9.5	0.894	2.1
実施例 19	(o)	13.1	13.1	0.31	0.898	2.1
実施例 20	(p)	27.5	27.5	1.07	0.992	2.0
比較例 4	(i)	17.7	17.7	15.9	0.924	2.3

\*1: kg/mol-Zr·hr

(f): エチレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

(g): ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

(h): ジフェニルシリレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

(i): エチレン(9-フルオレニル)(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

(k): ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

(l): エチレン(2,7-ジ-1-プロピル-9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

(m): ジメチルシリレン(3-メチル-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(n): エチレン(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(o): ジメチルシリレン(2-メチル-4-イソプロピル-7-メチル-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(p): ジメチルシリレン(2,3-ジメチル-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

## 【0323】

【実施例 21】十分に窒素置換した内容積 2 リットルのガラス製反応器に精製トルエン 400 ml を装入し、プロピレンを毎時 100 リットルの割合で流通させ、毎分 800 回転で攪拌しながら 45℃ で 10 分間保持した。次いで、トリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子換算で 2.88 ミリグラム原子を装入した。さらに、メチルアルミノキサンがアルミニウム原子換算で 3.50 ミリグラム原子と、エチレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドがジルコニウム原子換算で 0.010 ミリグラム原子含まれたトルエン溶液 4 ml を装入した。50℃、常圧で 15 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し、重合を停止した。反応後、希塩酸のメタノール溶液 400 ml 中に反応液を投入し、溶媒残渣を除去して、得られたポリマーを 1 晩減圧乾燥した。得られたプロピレン単独重合体は 2.2 g であった。結果を表 4 に示す。

## 【0324】

【実施例 22】実施例 21 においてエチレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例 7 で合成したジメチルシリレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例 21 と同様にしてプロピレンを重合した。得られたプロピレン単独

重合体は 3.8 g であった。結果を表 4 に示す。

## 【0325】

【実施例 23】実施例 21 においてエチレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例 8 で合成したジフェニルシリレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例 21 と同様にしてプロピレンを重合した。得られたプロピレン単独重合体は 0.1 g であった。結果を表 4 に示す。

## 【0326】

【比較例 5】実施例 21 においてエチレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドに代えて、製造例 9 で合成したエチレン(9-フルオレニル)(1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例 21 と同様にしてプロピレンを重合したが、プロピレン重合体は得られなかった。結果を表 4 に示す。

## 【0327】

【比較例 6】実施例 21 においてエチレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドに代えて、特開平 5-345793 号公報に記載された方法で合成したジメチルシリレン(9-フルオレニル)(1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例 21 と同様にしてプロピレンを重合し

た。得られたプロピレン単独重合体は痕跡量であった。  
結果を表4に示す。

【0328】

【表4】

表 4

	遷移金属 化合物	収 量 (g)	重合活性 *1	極限粘度 (dl/g)	分子量 分布 Mw/Mn
実施例21	(f)	2.2	2.2	0.68	2.1
実施例22	(g)	3.8	3.8	0.97	2.0
実施例23	(h)	0.1	0.1	0.67	1.9
比較例5	(i)	0	0	—	—
比較例6	(j)	<0.1	<0.1	測定不可	—

\*1: kg/mol-Zr·hr

(f): エチレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド

(g): ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド

(h): ジフェニルシリレン(9-フルオレニル)(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド

(i): エチレン(9-フルオレニル)(1-インデニル)ジルコニウムジクロライド

(j): ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(1-インデニル)ジルコニウムジクロライド

【0329】

【実施例24】

固体触媒成分の調製

250℃で10時間乾燥したシリカ3.0gを50mlのトルエンで懸濁状にした後、0℃まで冷却した。その後、メチルアルミノキサン(17.8mlを30分で滴下した。この際、系内の温度を0℃に保った。引き続き、0℃で30分間反応させ、次いで30分かけて95℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーション法により除去した。

【0330】このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、トルエン50mlで再懸濁化した。この系内へジメチルシリレンビス(2,6-ジメチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)(2,7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液(Zr=0.0233ミリモル/ml)4.9mlを20℃で30分かけて滴下した。次いで80℃まで昇温し、その温度で2時間反応させた。その後、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより、1g当たり2.1mgのジルコニウムを含有する固体触媒を得た。

【0331】予備重合触媒の調製

上記で得られた固体触媒4gをヘキサン200mlで再懸濁した。この系内にトリイソブチルアルミニウムのデカン溶液(1ミリモル/ml)5.0mlおよび1-ヘキセン0.36gを加え、35℃で2時間エチレンの予備重合を行うことにより固体触媒1g当り2.0mgのジルコニウムを含有し、3gのポリエチレンが予備重合された予備重合触媒を得た。

【0332】重合

充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブに、脱水精製したヘキサンを1リットルを

装入し、系内をエチレンで置換した。

【0333】次いで系内を60℃とし、トリイソブチルアルミニウム1.5ミリモル、1-ヘキセン20ml、および上記のように調製した予備重合触媒を、ジルコニウム原子換算で0.23mg原子を添加した。

【0334】その後、エチレンを導入し、全圧8kg/cm<sup>2</sup>-Gとして重合を開始した。その後、混合ガスのみを補給し、全圧を8kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ち、70℃で1.5時間重合を行った。

【0335】重合終了後、ポリマーを濾過し、80℃で1晩乾燥した。その結果、Mw/Mnが1.99であるエチレン・1-ヘキセン共重合体323gを得た。

【0336】

【実施例25】エチレンを、エチレンと水素の混合ガス(水素含量:0.1モル%)に変更した以外は実施例24と同様にして、極限粘度[η]が1.29dl/gで、密度が0.948g/cm<sup>3</sup>であるエチレン・1-ヘキセン共重合体120gを得た。

【0337】

【実施例26】1-ヘキセンを添加しなかった以外は実施例24と同様にして、Mw/Mnが2.20であるエチレン重合体202gを得た。

【0338】

【実施例27】エチレンを、エチレンと水素の混合ガス(水素含量:0.46モル%)に変更した以外は実施例26と同様にして、極限粘度[η]が1.59dl/gで、密度が0.973g/cm<sup>3</sup>であるエチレン重合体108gを得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

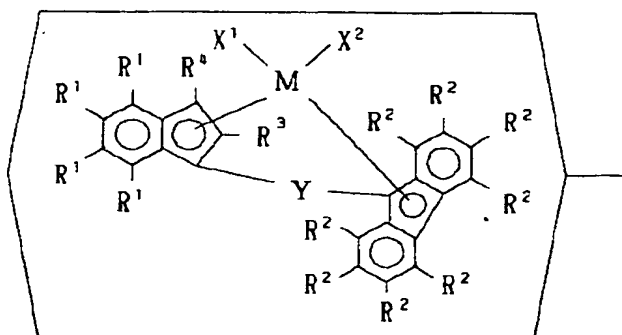
【図2】本発明に係る第2のオレフィン重合体の製造方法に用いられるオレフィン重合触媒の調製工程を示す説



明図である。

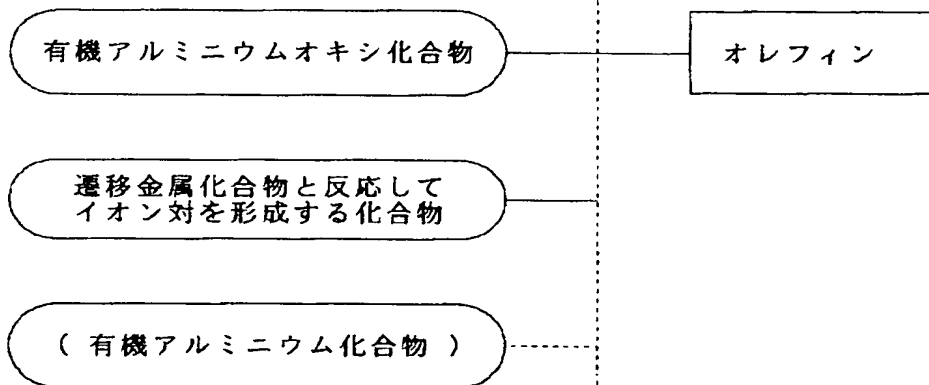
【図 1】

(A) 遷移金属成分



- M : 遷移金属  
 R¹ : 少なくとも 1 個がアリール基等  
       他はアルキル基、水素等  
 R² : アルキル基、水素等  
 R³, R⁴ : アルキル基、水素等  
 X¹, X² : ハロゲン、炭化水素基等

(B) 有機金属成分

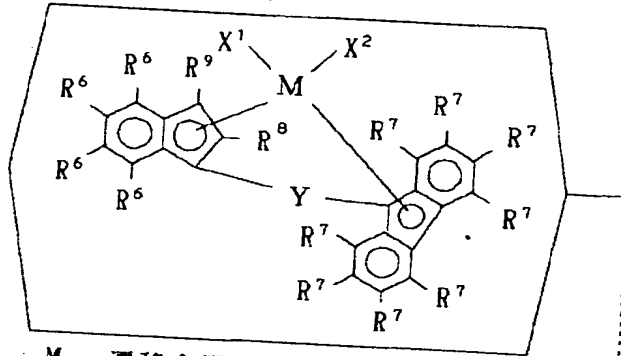


(C) 第三成分

( 微粒子状担体 )

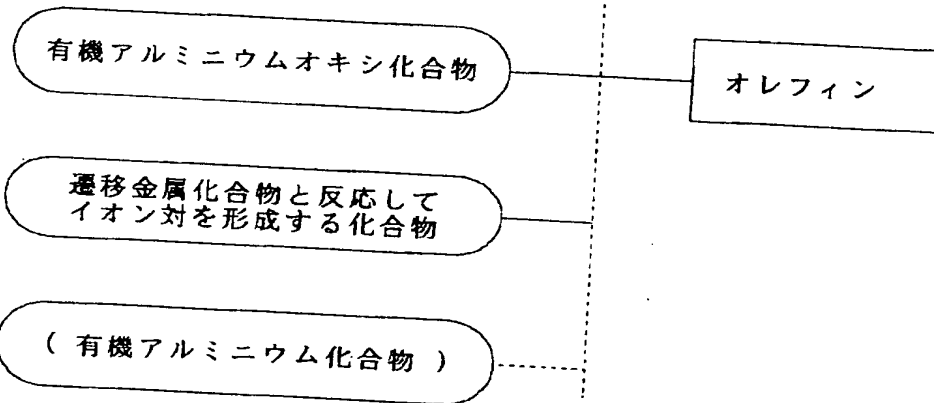
【図 2】

(A) 遷移金属成分



- M : 遷移金属  
 R⁶ : 水素原子、アルキル基等  
 R⁷ : アルキル基、水素等  
 R⁸, R⁹ : 一方が炭素数が1~5のアルキル基、  
 他方が水素、アルキル基等  
 X¹, X² : ハロゲン、炭化水素基等

(B) 有機金属成分



(C) 第三成分

( 微粒子状担体 )

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平7-300324  
 (32) 優先日 平 7 (1995) 11月17日  
 (33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(31) 優先権主張番号 特願平7-344258  
 (32) 優先日 平 7 (1995) 12月28日  
 (33) 優先権主張国 日本 ( J P )  
 (31) 優先権主張番号 特願平7-344259  
 (32) 優先日 平 7 (1995) 12月28日  
 (33) 優先権主張国 日本 ( J P )

F 020814 E P

分割出願の状況

オリジナル・クレーム

Opposed b y

E P 0 6 ... 1, 2, 3

エチレン共重合体

5 社

Dow (取下)  
(後 4 社) Exxon  
BP

Chemicals

Elenac

GmbH(BASF)

Basell

E P 0 2 ... 3, 4, 7

2 元ランダム P P

3 社

Targor (Basell)  
Exxon  
Solvey

E P 0 1 ... 5, 6, 7

3 元ランダム P P

1 社

Basell

E P 0 3 ... 8, 9

H f 触媒 → 放棄

E P 0 4 ... 公開中 , E P 0 5 ... 公開中